

# THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir le diplôme de Docteur de Troisième Cycle  
en Physique Supérieure

par

**Pierre PONCHON**

Ingénieur E.E.I.M.

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CATHODES A OXYDES. INFLUENCE D'ADDITIFS DANS LE MÉTAL SUPPORT.

Soutenue le 20 Septembre 1963

MM. les Professeurs :

G. DEJARDIN, Président

|            |                      |
|------------|----------------------|
| G. MESNARD | } Membres<br>du Jury |
| R. UZAN    |                      |

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin - LYON (3°)

1963







# THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir le diplôme de Docteur de Troisième Cycle

en Physique Supérieure

par

**Pierre PONCHON**

Ingénieur E.E.I.M.

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CATHODES A OXYDES. INFLUENCE D'ADDITIFS DANS LE MÉTAL SUPPORT.

Soutenue le 20 Septembre 1963

MM. les Professeurs :

G. DEJARDIN, Président

|            |                      |
|------------|----------------------|
| G. MESNARD | } Membres<br>du Jury |
| R. UZAN    |                      |

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin - LYON (3<sup>e</sup>)

1963



UNIVERSITE DE LYON

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,  
DOUIN, Henri EYRAUD.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEUR

M. MESNARD

PROFESSEURS

|                 |                                    |
|-----------------|------------------------------------|
| MM. LONGCHAMBON | Minéralogie                        |
| DEJARDIN        | Physique générale                  |
| COURTY          | Chimie-Physique                    |
| PRETTRE         | Chimie industrielle                |
| KUHNER          | Botanique                          |
| MALECOT         | Mécanique rationnelle et appliquée |
| PARIS           | Chimie minérale                    |
| AUMERAS         | Chimie                             |
| COLONGE         | Chimie organique                   |
| FLANDRIN        | Géologie appliquée                 |
| JANIN           | Physique expérimentale             |
| BERNARD         | Physique industrielle              |
| DUFAY Jean      | Astronomie                         |
| NIGON           | Zoologie expérimentale             |
| GAUTHIER Henri  | Géologie générale                  |
| VIRET           | Géologie générale                  |
| WAUTIER         | Zoologie                           |
| CHOPIN          | Chimie biologique                  |
| CUEILLERON      | Chimie                             |
| BRACONNIER      | Calcul différentiel et intégral    |
| EYRAUD Charles  | Chimie-Physique appliquée          |
| SARAZIN         | Physique nucléaire                 |
| PERES           | Physiologie                        |
| MESNARD         | Electronique                       |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554212\\_0010](https://archive.org/details/IA41554212_0010)

MM. GRANDMONTAGNE  
 BOLDIN  
 BOUTILLIER  
 LAFOUCRIERE  
 DREUX  
 TEICHNER  
 PAVANS de CECCATTY  
 DUFAY Maurice  
 MERLIN  
 FRAISSE

Physique  
 Microbiologie et Mycologie  
 Minéralogie  
 Physique nucléaire  
 Chimie organique  
 Chimie industrielle  
 Zoologie  
 Physique de l'atmosphère  
 Chimie analytique  
 Mathématiques

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GAUME  
 PHILBERT  
 COHEN-ADAD  
 DEPRAZ  
 FERON  
 LAFORGUE  
 DAVID Louis  
 GAUTHIER Jean  
 LEGAY  
 UZAN  
 CHENEVOY  
 CHANEL  
 ASCH  
 GINET  
 MAURY  
 MICHEL  
 DUCET

Physique  
 Physique nucléaire  
 Chimie  
 Physique nucléaire  
 Mathématiques  
 Physique  
 Géologie générale  
 Chimie  
 Zoologie expérimentale S.P.C.N.  
 Physique S.P.C.N.  
 Géologie appliquée  
 Psychophysiologie  
 Physique  
 Zoologie  
 Mathématiques  
 Minéralogie  
 Biologie végétale

#### MAITRES DE CONFERENCES

Mle MAITROT  
 Mme ERICSON  
 MM. GEVIN  
 PONASSE  
 MARTEL  
 CHERY  
 LEFEBVRE  
 d'INCAN  
 PERNET  
 Mle GAUTHERON  
 MM. BERGEON  
 MATHIEU  
 LUBET  
 ERBEIA  
 DESCOTES  
 PICARD  
 LEMOIGNE

Physique  
 Physique générale  
 Géologie générale  
 Mathématiques  
 Mécanique  
 Physique  
 Mathématiques  
 Physique  
 Mathématiques  
 Chimie biologique  
 Physique C.S.U.  
 Mécanique des Fluides  
 Physiologie  
 Physique  
 Chimie organique  
 Mathématiques  
 Botanique



MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON

Chimie

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET



A mes Parents,

A ma Famille,

A mes Amis.



Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon. Monsieur le Professeur DEJARDIN, directeur de cet Institut, a daigné accepter la présidence du jury; nous le prions de trouver ici l'expression de notre sincère gratitude.

Nos remerciements les plus vifs vont à Monsieur le Professeur MESNARD dont l'autorité bienveillante a grandement facilité l'aboutissement de ce travail au sein du Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide.

Monsieur le Professeur UZAN a bien voulu prendre en main personnellement notre étude et nous entourer de ses judicieux conseils; nous lui exprimons notre reconnaissance la plus profonde.

Les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées ont pu être surmontées grâce à la compétence de Monsieur DOLCE, chef des travaux, que nous remercions vivement, ainsi que tous ceux qui ont collaboré à la mise en oeuvre définitive de ce mémoire.



## INTRODUCTION

- I - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATHODES A  
OXYDES
- II - TECHNIQUES DE PREPARATION
- III - TECHNIQUES DE MESURES
- IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

## CONCLUSION



## INTRODUCTION

Le comportement des cathodes thermoioniques à oxydes alcalinoterreux dépend beaucoup de la nature du métal support et des impuretés qu'il contient.

En 1908, Deininger (1) affirmait que le support n'avait pas d'influence sur l'émission, mais ses mesures étaient effectuées dans un vide insuffisant ( $10^{-3}$  mm de Hg). Beese (2) et Lowry (3) furent les premiers en 1930 à mettre en évidence une influence du métal en observant que la durée de vie d'une cathode à oxyde avec support de nickel additionné de 0,15 % de baryum était plus longue qu'avec un support en nickel pur.

Depuis, de nombreux chercheurs confirmèrent l'influence du support sur l'émission : on a montré que les éléments réducteurs incorporés au support accélèrent le processus d'activation et augmentent la valeur finale de l'émission (4). Divers auteurs ont tenté de donner une explication physico-chimique des phénomènes, en faisant parfois intervenir l'examen direct des réactions qui se produisent à l'interface entre le métal et la couche d'oxyde (5).

Le problème est encore extrêmement important dans la technique des tubes du fait des exigences plus grandes et des efforts faits en vue de l'obtention de cathodes à hautes performances (6). En particulier, la nécessité d'améliorer la réponse en fréquence des montages électroniques en vue de l'utilisation de plus larges bandes de fréquences impose de sévères exigences pour les tubes. Citons aussi le problème important, posé par les répéteurs téléphoniques, de la production de tubes de très longue durée, avec une faible résistance interne.



Pendant longtemps le contrôle insuffisant de la composition des nickels supports a compromis la reproductibilité des caractéristiques des tubes et n'a pas permis d'atteindre de hautes performances.

On fabrique maintenant du nickel d'une très grande pureté (moins de 0,005 % d'impureté). Par addition contrôlée d'éléments divers, on peut alors donner au support de cathodes les propriétés que l'on désire. Kern a entrepris une étude approfondie des meilleures conditions d'emploi des cathodes à oxydes. Il a mis au point un certain nombre de matériaux contenant un ou deux agents réducteurs. La concentration optima de chaque additif, pour obtenir la meilleure émission, a été déterminée expérimentalement.

Les résultats montrent l'extrême sensibilité des cathodes à oxydes, même à de faibles traces d'impuretés ; le taux limite de production d'atomes de baryum donneurs par ces éléments réducteurs a été déterminé.

Des controverses existent encore dans l'interprétation du rôle des différents éléments. Cela vient en partie du fait qu'ils sont en général utilisés à l'état d'impureté dans le nickel ; or le contrôle de la nature et des proportions de ces impuretés est toujours difficile. Il nous a paru utile d'accentuer les effets néfastes ou bénéfiques des impuretés, en les utilisant avec une teneur très élevée permettant une nette différenciation des comportements, avec en outre l'avantage de réduire en valeur relative les effets parasites dus à des traces d'autres impuretés. La fabrication de supports contenant une haute teneur d'additifs est souvent difficile, certains additifs n'étant pas susceptibles de donner des alliages ou donnant des alliages dont les propriétés mécaniques ne sont pas favorables. C'est pourquoi nous avons préparé les supports directement sous



la forme finale, en utilisant les méthodes de la métallurgie des poudres : les métaux constitutants sont mélangés, puis on opère par compression et frittage. La technique de la métallurgie des poudres est très souple ; en outre, on évite l'opération de fusion qui est nécessaire pour la formation des alliages et qui risque toujours de produire une contamination.

Nous avons étudié ces cathodes en faisant essentiellement des mesures électriques. Mais en tirant parti des études antérieures nous pourrions cependant émettre des hypothèses sur les processus physico-chimiques dont la cathode est le siège. Il y aura lieu de distinguer ce qui se passe dans la couche d'oxydes et ce qui se passe à l'interface entre le métal support et le revêtement ; on peut s'attendre pour nos cathodes à des effets d'interface très marqués ; une partie de notre étude leur sera consacrée.

— : — : — : — : —



CHAPITRE I

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
DES CATHODES A OXYDES

I - 1 CONSTITUTION

I - 2 ACTIVATION

I - 3 MODES D'ACTIVATION

- par dissociation thermique
- par passage du courant
- par réduction

I - 4 FORMATION DE COMPOSES INTERFACIAUX



## I - 1 CONSTITUTION

Les cathodes à oxydes classiques à chauffage indirect se composent d'une couche d'oxydes alcalinoterreux, déposée sur un support métallique en alliage de nickel.

Les oxydes (souvent l'oxyde triple  $(\text{Ba Sr Ca})\text{O}$  ) sont obtenus en général à partir des carbonates, pulvérisés au pistolet sur le support de cathode. Après le montage complet des tubes, des traitements thermiques sous vide permettent la décomposition des carbonates.

## I - 2 ACTIVATION

Pour faciliter la discussion, nous raisonnerons uniquement sur l'oxyde de baryum, l'oxyde triple utilisé présentant des phénomènes analogues.

L'oxyde de baryum est un isolant, mais sur une cathode activée, la composition de la couche ne correspond pas à la formule  $\text{BaO}$ . Le composé n'est pas stoechiométrique ; il y a un excès de baryum métallique qui, a priori, peut exister dans le réseau cristallin de l'oxyde sous deux états. D'abord les atomes supplémentaires de baryum peuvent se glisser en insertion dans les mailles du réseau. Les électrons de valence associés à ces atomes sont alors dans un état quantique particulier ; le baryum perd facilement ces électrons ; il intervient comme impureté de type "n". D'autre part, il peut y avoir un excès de baryum par lacunes d'oxygène dans le réseau.



L'opération dite d'activation a pour but de faire apparaître des atomes de baryum libres dans la couche d'oxydes jusqu'à un taux optimal pour lequel l'activation est convenable.

### I - 3 MODES D'ACTIVATION

#### - Par dissociation thermique

Il faut chauffer l'oxyde de baryum à très haute température pour le dissocier d'une façon appréciable. D'après Dushman et Villars (7), la pression de dissociation de l'oxyde de baryum à 1000° K est très inférieure à la pression existant normalement dans les tubes à vide.

La dissociation thermique de l'oxyde de baryum existe cependant, mais elle est très limitée. Pour les autres oxydes alcalinoterreux, par contre, elle est souvent très importante, ainsi que l'ont montré les récents travaux au spectrographe de masse effectués par G. Déjardin, G. Mesnard, R. Uzan et B. Cabaud (8).

#### - Par passage du courant

Si on fait débiter une cathode peu active, il y a un certain courant ionique à travers le revêtement d'oxyde. Les ions  $Ba^{++}$  se dirigent vers le support métallique où ils se transforment en atomes de baryum qui diffusent ensuite vers l'extérieur, à travers la couche. On peut aussi envisager le transport d'ions  $O^{--}$



### - Par réduction

Ce procédé est le plus utilisé pour produire les atomes de baryum nécessaires à l'activation.

#### a) Réduction par le support

Les atomes de baryum en excès se forment au contact de la couche avec le métal support réducteur (interface). L'excès de baryum diffuse à travers le revêtement d'oxyde ; une partie s'évapore ensuite.

Les trois phénomènes, réduction, diffusion et vaporisation, conduisent finalement à un équilibre dynamique avec une distribution bien définie d'atomes de baryum à travers l'enduit émissif.

#### b) Réduction par poudres incorporées dans la couche

Les atomes de baryum apparaissent uniformément dans la masse de l'oxyde.

#### c) Réduction par les gaz et par le liant

Certains gaz résiduels présents dans les tubes (par exemple des hydrocarbures) ont un pouvoir réducteur vis à vis de la couche d'oxyde.

En outre, la décomposition du carbonate conduit à la formation de gaz carbonique :



La décomposition partielle du gaz carbonique fournit de l'oxyde de carbone très réducteur. Du baryum serait ainsi produit par l'action réductrice de CO (9) pendant les traitements de décomposition des carbonates. Par ailleurs, les carbonates sont déposés sur le support à l'aide d'un liant organique.



Lors du chauffage sur pompes, ce liant se décompose et laisse un résidu qui joue un rôle réducteur. En particulier, il contribue à la formation de CO en agissant sur  $\text{CO}_2$ .

#### Remarque

Suivant la vitesse de la réaction de réduction, l'activation est plus ou moins rapide. Si la réduction est lente, l'activation se fait progressivement et l'émission croît au cours des traitements thermiques qui accélèrent le processus de réduction. Si la réduction est rapide, l'activation a lieu dès les premiers traitements. Un traitement trop poussé provoque une réduction complète de l'oxyde.

### I - 4 FORMATION DE COMPOSES INTERFACIAUX

L'action du support sur l'oxyde de baryum peut provoquer la formation d'oxydes ou d'autres composés relativement isolants, à l'interface support-couche émissive. Ce phénomène a des conséquences importantes.

Il y a tout d'abord une impédance d'interface. Le comportement électrique de la couche d'interface, qui est d'ailleurs assez hétérogène, est généralement complexe. Par exemple, le système métal support-interface-couche d'oxyde agit comme un redresseur. Un tel redresseur constitué par un métal, un isolant ("blocking layer") et un semi-conducteur a été étudié du point de vue théorique par Mott (10) et d'autres. Il fonctionnerait dans le sens mauvais conducteur lorsque la cathode débite. Mutter (11) a précisé les phénomènes en opérant sur des cathodes dont le support contenait 5 % de silicium. Il séparait la résistance de l'interface et celle de la



couche d'oxyde, au moyen d'une sonde noyée dans le revêtement. La caractéristique courant-tension est linéaire pour la couche d'oxyde qui se comporte comme une résistance ordinaire ; la caractéristique de la région interfaciale est par contre asymétrique comme celle des redresseurs. La résistance, pour les électrons allant du support vers la couche, est 3 à 5 fois plus élevée que pour les électrons allant en sens inverse. Le processus d'émission est donc contrarié. L'impédance d'interface décroît rapidement quand la température augmente.

Par ailleurs, l'interface peut constituer une gêne pour la diffusion des atomes réducteurs du support vers la couche d'oxyde, d'où résulte une modification du phénomène d'activation.

—:—:—:—:—:—



## CHAPITRE II

### TECHNIQUES DE PREPARATION

II - 1 OBTENTION DES PASTILLES FRITTEES

II - 2 OBTENTION DU REVETEMENT EMISSIF

II - 3 DESCRIPTION ET MONTAGE DU TUBE EXPERIMENTAL

II - 4 POMPAGE DES TUBES ET TRAITEMENTS SUR POMPES



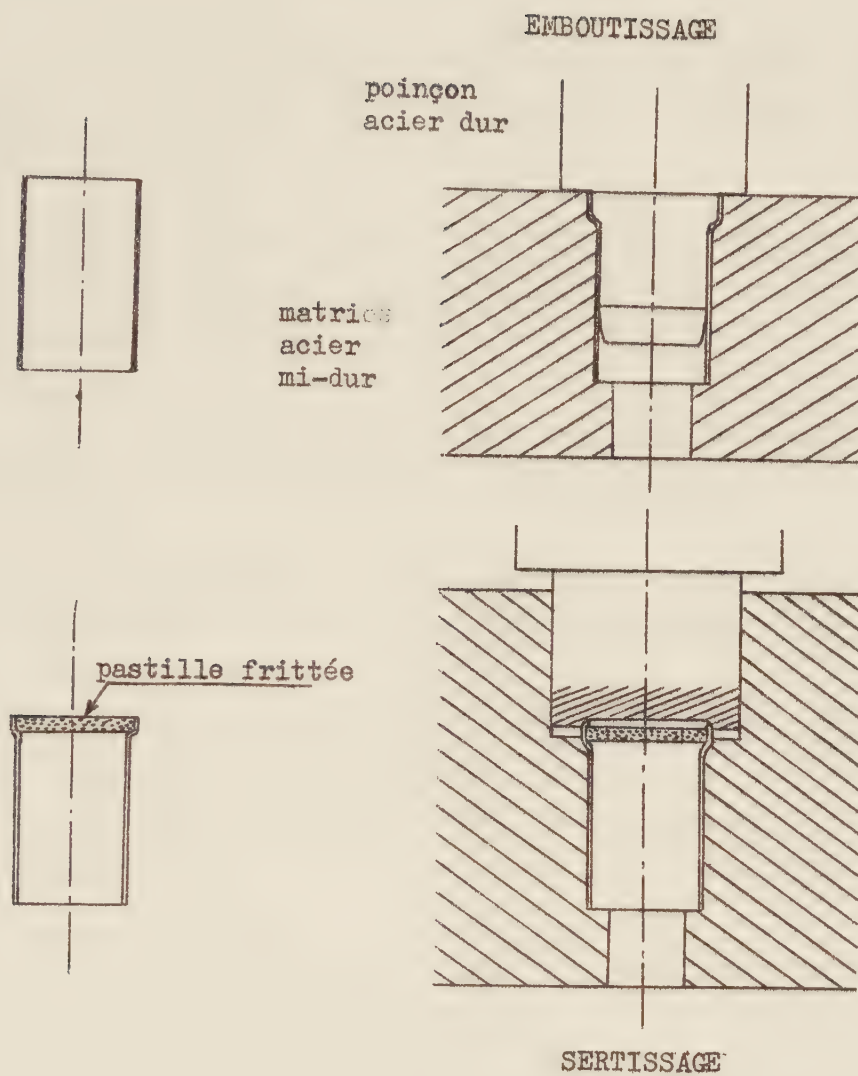
Nous avons réalisé deux types de cathodes expérimentales avec support fritté :

- dans le premier type, les éléments additifs sont incorporés dans la poudre de nickel, le revêtement émissif étant un mélange classique à base de carbonates alcalinoterreux.

- dans le deuxième, le support est réalisé avec uniquement la poudre de nickel pur, les éléments réducteurs additifs étant mélangés à la couche émissive.

Les petits disques supports que nous avons obtenus par compression et frittage de poudres sont sertis à l'extrémité d'un tube de nickel de 3 millimètres de diamètre. La figure 1 schématise les phases successives du sertissage. Ce cylindre est en nickel étiré passif, c'est-à-dire ne contenant aucune impureté réductrice additionnelle et aussi pur que le permet la technique actuelle.





SERTISSAGE des pastilles comprimées  
sur les cylindres de cathodes

fig.1



## II - 1 OBTENTION DES PASTILLES FRITTEES

Pour la réalisation de notre premier type de cathode nous avons ajouté à la poudre de nickel l'un des éléments suivants :

carbone, magnésium, silicium, aluminium, tungstène, molybdène, tantale, thorium, zirconium, carbure de tungstène, avec une proportion atomique de 10 %.

Afin d'obtenir une compression homogène nous avons utilisé comme liant du collodion à l'éther.

Après un broyage manuel, chaque mélange est tamisé avec soin sur une grille de 350 mailles par inch.

Les poudres sont comprimées en pastilles de 3 millimètres de diamètre et de 0,1 mm environ d'épaisseur à l'aide d'une matrice appropriée sous une pression de l'ordre de 1 tonne par cm<sup>2</sup>.

Les disques ainsi réalisés sont traités au four à vide à 500° C pendant 30 minutes. Les points de fusion peu élevés du magnésium et de l'aluminium nous ont amené à choisir cette température de traitement relativement basse. L'opération n'est pas véritablement un frittage, mais elle permet d'obtenir des pastilles ayant cependant une très bonne tenue mécanique.



## II - 2 OBTENTION DU REVETEMENT EMISSIF

---

On part du carbonate triple coprécipité ayant la composition pondérale suivante :

|                    |      |
|--------------------|------|
| Ba CO <sub>3</sub> | 57 % |
| Sr CO <sub>3</sub> | 39 % |
| Ca CO <sub>3</sub> | 4 %  |

Les proportions sont celles que l'on adopte couramment dans l'industrie des tubes électroniques. Le carbonate est mis en suspension dans un liant à base de nitrocellulose, d'acétone et d'alcool méthylique.

Pour notre deuxième type de cathodes on ajoutait, suivant les cas, du carbone, du nickel Raney, du nickel Mond, du tungstène ou du cobalt à la suspension.

Dans tous les cas un broyage de 24 heures aux billes d'agate précède la pulvérisation au pistolet permettant d'obtenir l'enduit émissif. Dans une même série, les cathodes sont montées sur un socle rigide percé de trous ayant le diamètre des parties à recouvrir. Le montage est déplacé d'un mouvement rectiligne et uniforme devant le pistolet fixe, convenablement réglé, situé à environ 50 cm. Après 5 pulvérisations, le dépôt avait une épaisseur d'environ 5/100 de mm avec une densité de l'ordre de 0,9.



## II - 3 DESCRIPTION ET MONTAGE DU TUBE EXPERIMENTAL

L'ensemble (fig. 2), présente une symétrie cylindrique. La cathode (1) est mécaniquement solidaire de l'anneau de garde (3), par l'intermédiaire d'une bague isolante en céramique (4), sertie sur le cylindre de nickel support. La distance cathode-anneau de garde est déterminée par une cale cylindrique calibrée (5). Une bague (7), soudée par points à la surface latérale de l'anneau de garde, permet un positionnement rigoureux. L'anode (2) est fixée par rapport à cet ensemble par l'intermédiaire de perles de verre qui assurent d'une part un isolement électrique avec une excellente rigidité et d'autre part une bonne reproductibilité dans la géométrie de nos diodes expérimentales.

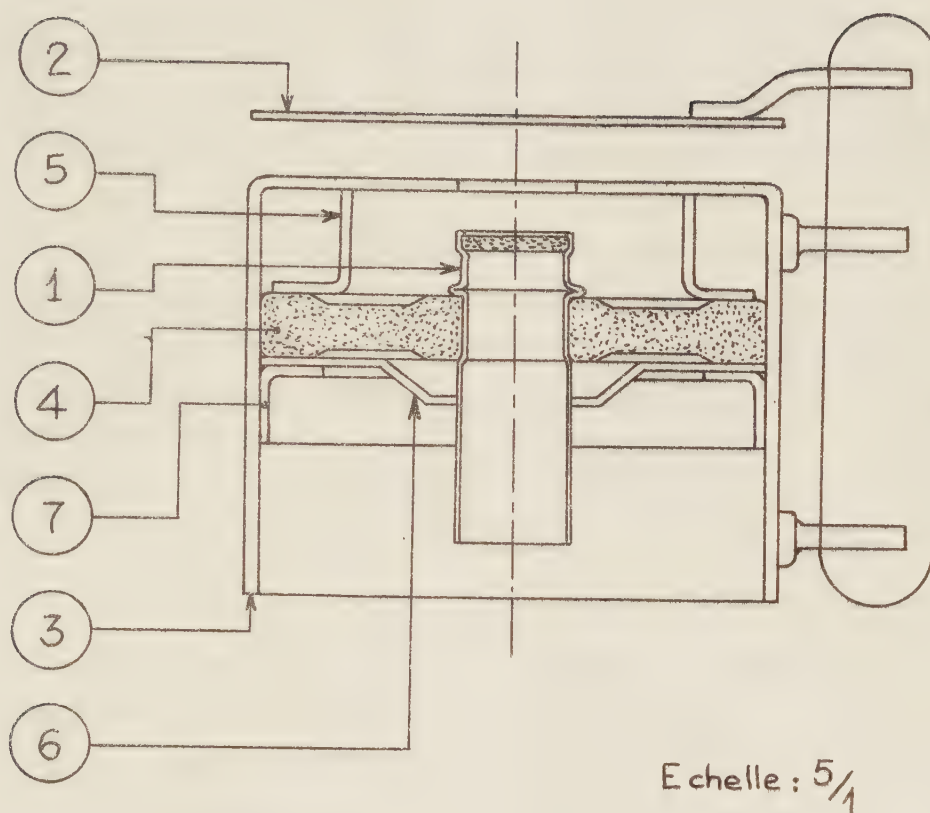
Pour une catégorie de tubes, la cathode était située à 1,8 mm de l'anode et à 1 mm de l'anneau de garde. Pour une autre catégorie, la cathode et l'anneau de garde sont pratiquement dans un même plan à 1/10 de mm de l'anode. C'est essentiellement pour cette deuxième catégorie que nos résultats seront précisés dans la suite.

Tous les tubes ont été réalisés simultanément en groupant les différentes opérations de fabrication et de montage. Une grande propreté dans la manutention et l'exécution est nécessaire.

Afin d'éviter un dégagement gazeux trop important sous vide des éléments constitutifs, on a préalablement effectué le nettoyage par les procédés chimiques usuels, suivi d'un traitement à 1 200° C dans un four à hydrogène purifié pour les pièces métalliques, et d'un étuvage jusqu'à la limite de ramollissement pour les parties en verre.

Les tubes sont fermés en atmosphères neutre (azote) afin d'éviter toute oxydation.





*SCHEMA des TUBES EXPERIMENTAUX*

figure 2

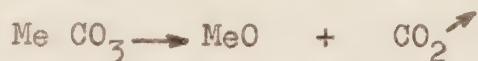


## II - 4 POMPAGE DES TUBES ET TRAITEMENTS SUR POMPES

L'installation à vide nécessaire au pompage comprend essentiellement une pompe primaire à palettes et une pompe à diffusion d'huile, très soigneusement piégée à l'azote liquide.

Lorsqu'un bon vide dynamique (moins de  $10^{-6}$  mm de mercure) contrôlé à la jauge est obtenu, on procède aux différents dégazages : chauffage en haute fréquence des pièces métalliques et étuvage à  $450^{\circ}$ , pendant 1 heure, de l'ensemble du tube.

Nous procédons alors dans un très bon vide initial à une élévation progressive de la température de la cathode, avec des paliers de traitements : ainsi un traitement à  $920^{\circ}\text{K}$  pendant 2 minutes permet la décomposition du liant et son élimination. Un second palier de traitements à  $1\ 060^{\circ}\text{K}$  pendant 2 minutes achève l'élimination du liant et amorce la décomposition du carbonate, conformément à la réaction



Un traitement thermique à  $1\ 120^{\circ}\text{K}$  pendant 4 minutes, suivi d'un autre à  $1\ 180^{\circ}\text{K}$  pendant le même temps, achève la transformation en oxydes. D'après Finkelstein, Smith et Adams, Tamaru et Siomi (12), compte tenu des pressions de dissociation des carbonates alcalinoterreux, nous sommes assurés à cette température et dans un vide de  $10^{-6}$  mm de Hg de décomposer totalement les carbonates.

Un nouveau chauffage par haute fréquence des éléments métalliques est alors effectué ainsi qu'une évaporation partielle du Getter, qui en assure le dégazage. Le tube est alors scellé et le Getter est vaporisé.



CHAPITRE III  
TECHNIQUES DE MESURES

III - 1 MESURE DES TEMPERATURES DES CATHODES

III - 2 DISPOSITIF DE MESURES

a - Mesures en régime d'impulsions

b - Mesures en régime statique

III - 3 PROGRAMME D'ETUDE

III-3-1 PROGRAMME DES MESURES

- Contrôle de l'émission

- Evaluation du déclin de l'émission

- Estimation de la résistance d'interface

III-3-2 REPRESENTATION DES RESULTATS

a - Tracé des droites de Richardson

b - Activation

c - Effet Schottky

d - Déclin

e - Impédance d'interface



### III - 1 MESURE DES TEMPERATURES DES CATHODES

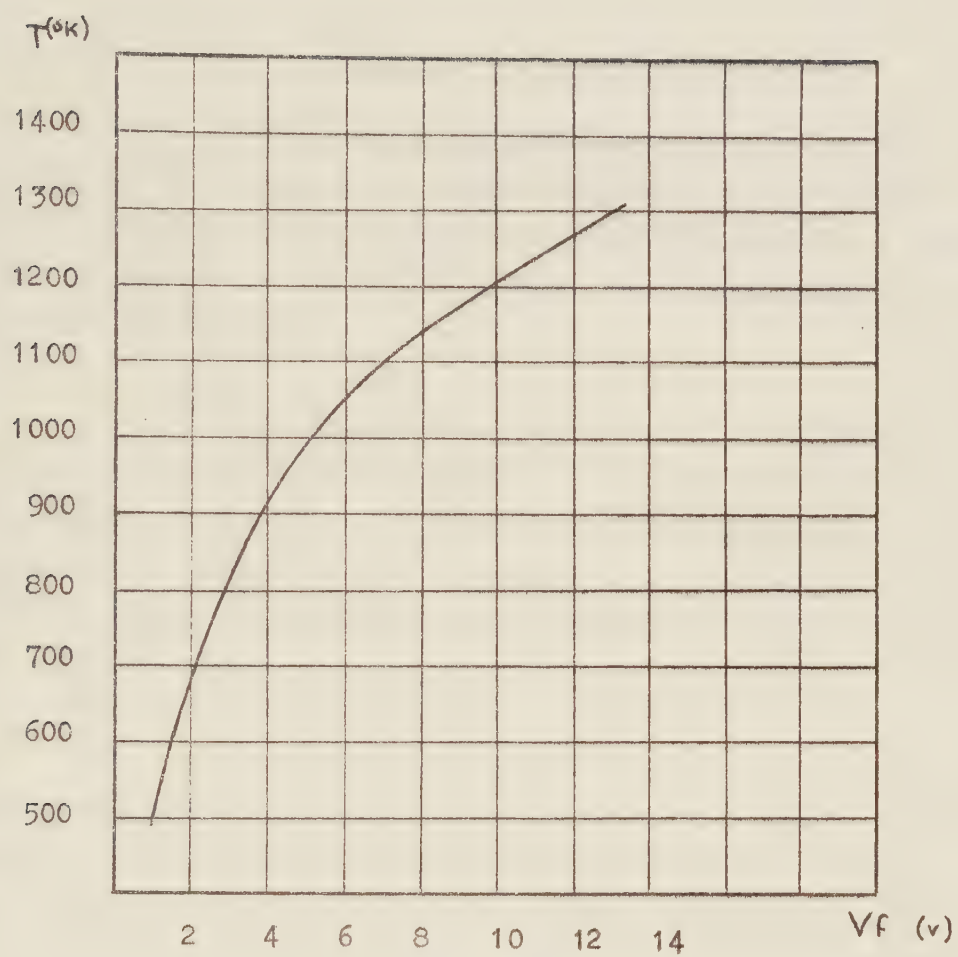
Les températures ne sont pas assez élevées pour permettre une bonne mesure par pyrométrie optique. Nous avons utilisé le thermocouple. Plutôt que de placer un thermocouple sur la cathode de chaque tube expérimental, nous avons construit un tube spécial comportant un couple pour l'étalonnage des températures de tous les tubes en fonction de la tension appliquée au filament chauffant.

Les expériences ont montré que malgré les transformations subies par la cathode, la même température est pratiquement toujours obtenue en maintenant une tension constante aux bornes du filament (plutôt qu'en lui fournissant une puissance constante).

Un couple thermo-électrique chromel-alumel a été soudé sur la face supérieure de la cathode du tube spécial ; les passages à travers le pied étaient protégés du rayonnement direct. La f. e. m. thermo-électrique est lue au millivoltmètre. Nous avons fait subir à ce tube exactement les mêmes traitements qu'aux autres.

Nous avons représenté sur la figure 3 la courbe donnant la température d'une cathode en fonction de la tension aux bornes du filament.





TEMPERATURE d'une CATHODE en  
FONCTION de la TENSION appli-  
quée au filament chauffant.

Figure 3



### III - 2 DISPOSITIF DE MESURE

#### a - Mesures en régime d'impulsions

Nous avons appliqué aux diodes expérimentales des impulsions de tension de forme rectangulaire dont nous faisons varier la largeur, la fréquence de répétition et l'amplitude. La figure 4 donne le schéma de principe du montage électronique du générateur.

Les impulsions basse tension, fournies par le générateur pilote G, sont envoyées à l'entrée d'un étage amplificateur de tension, reproduisant fidèlement la forme des impulsions. Le signal ainsi amplifié est appliqué à la grille d'un deuxième étage, fonctionnant en cathodyne, pour lequel le tube expérimental joue le rôle de résistance de charge.

La mesure est faite à l'aide d'un oscillographe cathodique dont le balayage est synchronisé sur la fréquence du signal pilote. L'amplitude des impulsions de tension est contrôlée directement aux bornes du tube. Quant au courant débité par la cathode, il est déterminé par l'observation des impulsions de tension qu'il produit aux bornes d'une résistance étalonnée de faible valeur placée en série avec le tube.

#### b - Mesures en régime statique

Le montage est classique. Pour éviter les perturbations dues aux émissions parasites du filament, celui-ci est alimenté par un accumulateur. La haute tension est stabilisée. Le courant débité par la cathode traverse une résistance étalonnée de faible valeur, servant de shunt à un galvanomètre G (voir figure 5).



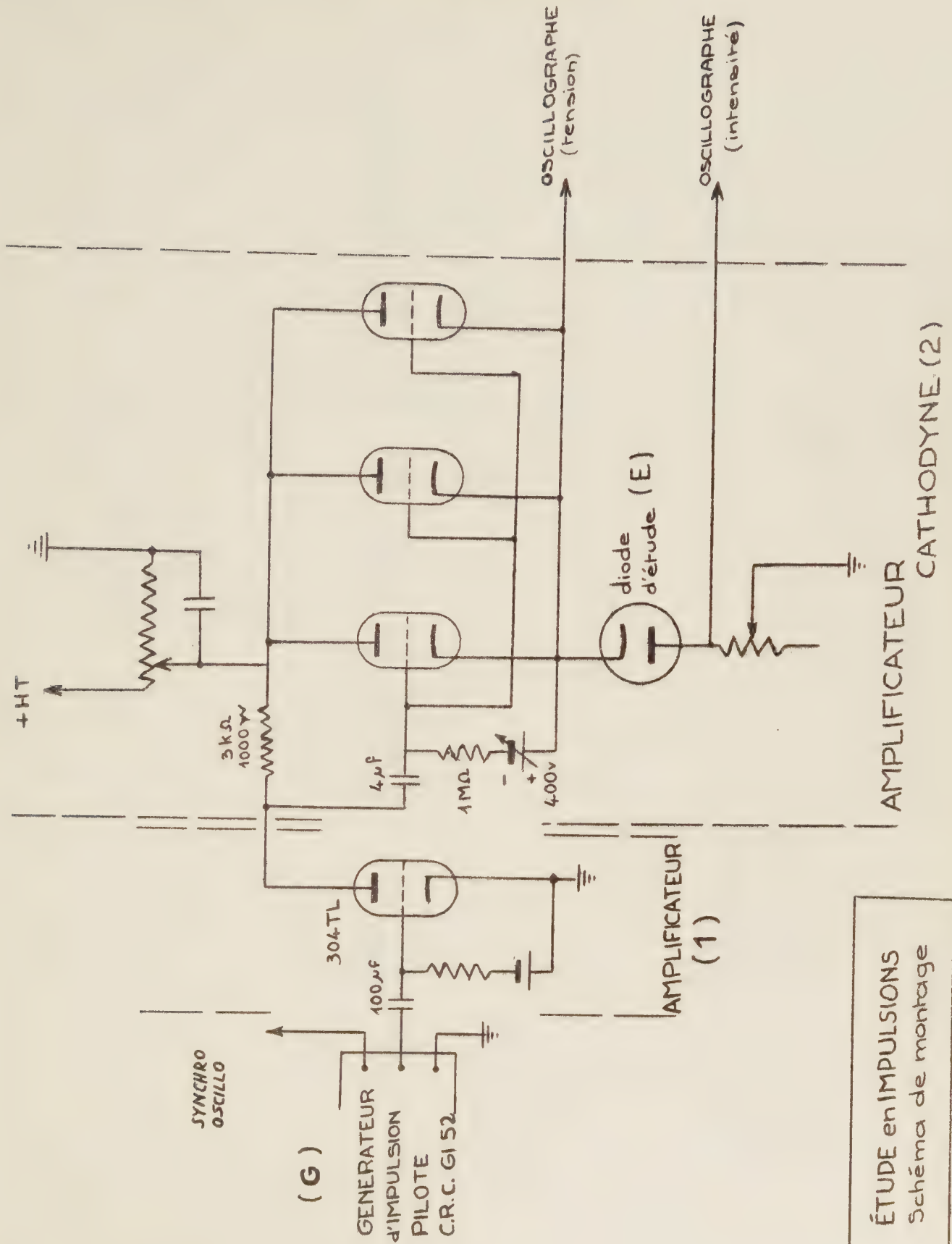
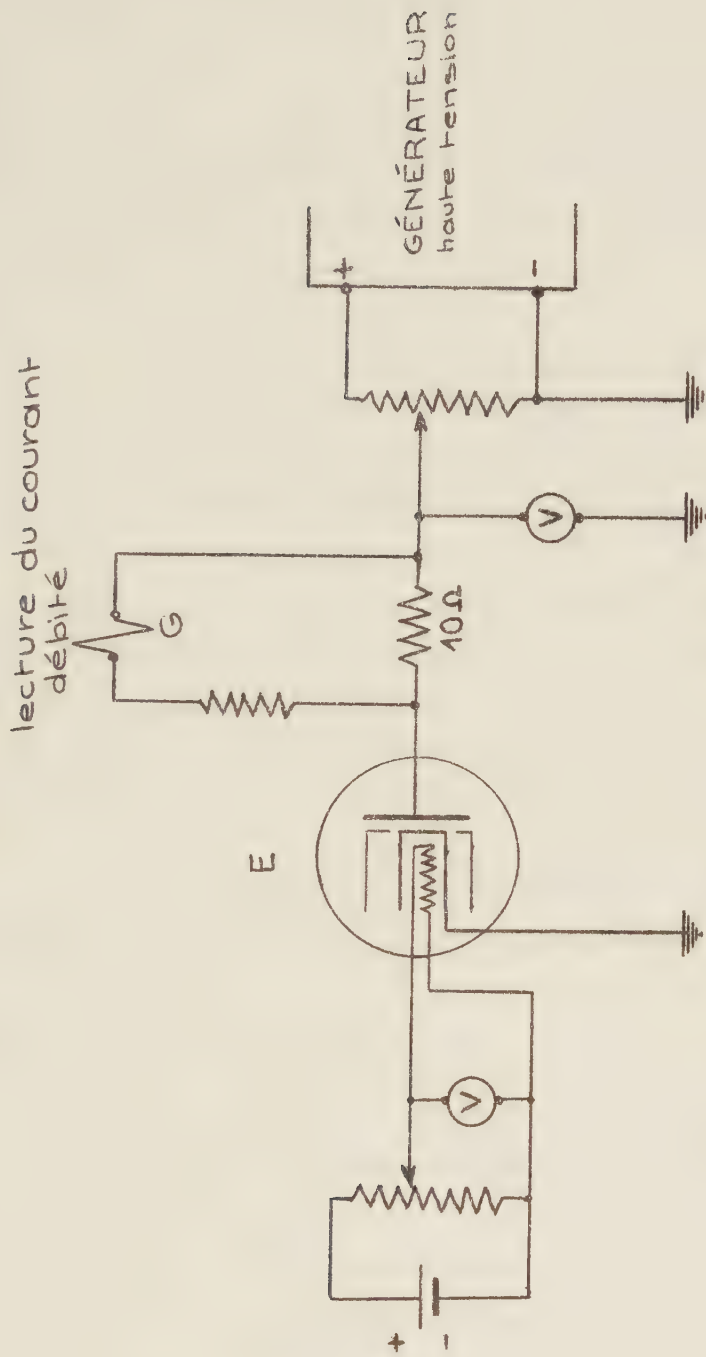


Figure 4





ÉTUDE STATIQUE  
Schéma de montage

Figure 5



### III - 3 PROGRAMME D'ETUDE

Nous avons fait subir à chaque cathode divers traitements thermiques susceptibles de modifier l'état de la cathode. Après chaque traitement un certain nombre de mesures sont effectuées.

Plusieurs traitements ont d'abord été faits de  $1\ 000^{\circ}\text{K}$  à  $1\ 200^{\circ}\text{K}$  avec une température de cathode augmentant chaque fois de  $50^{\circ}$  environ. Les traitements étaient purement thermiques, la cathode ne débitant pas pendant ceux-ci.

Après le traitement à  $1\ 200^{\circ}\text{K}$ , un traitement de vieillissement a été effectué : les diodes expérimentales ont été mises en fonctionnement sur un bâti de durée, d'abord sans débit, puis avec un débit électronique. Une série de mesures permettait de préciser l'état de chaque cathode après un certain vieillissement.

Enfin des traitements thermiques de  $1\ 200^{\circ}\text{K}$  à  $1\ 300^{\circ}\text{K}$  ont été effectués, suivis toujours d'une série de mesures.

#### III-3-1 PROGRAMME DE MESURE

Nous allons passer en revue les différentes mesures effectuées pour chaque état de la cathode.

##### - Contrôle de l'émission

Tracé des caractéristiques courant - tension.

Nous avons choisi une température fixe de  $920^{\circ}\text{K}$  pour le contrôle de la caractéristique courant - tension.



Il convenait d'éviter tout effet d'activation ou de déclin de l'émission pendant le relevé des points expérimentaux. C'est pourquoi la caractéristique a été tracée à l'aide d'impulsions très brèves d'une durée de 2 microsecondes répétées 50 fois par seconde. Les courbes ont été obtenues d'abord par valeurs croissantes de la tension jusqu'à 400 volts (valeur pour laquelle la diode fonctionne en régime de saturation), puis on a opéré par valeurs décroissantes de la tension.

En outre nous avons relevé, pour chaque état de la cathode, et pour des températures de fonctionnement de 700° K, 820° K, 1 000° K et 1 060° K, les valeurs du courant de saturation obtenu avec les impulsions de 400 volts. Nous avons ainsi tracé les courbes de variations du courant de saturation en fonction de la température de la cathode pour chaque état de celle-ci.

#### - Evaluation du déclin de l'émission

Il est bien connu que les cathodes à oxydes alcalinoterreux présentent lorsqu'elles fonctionnent en régime de saturation un phénomène de fatigue, l'émission de la cathode déclinant au cours du temps.

Pour étudier ce phénomène nous avons fait varier le "facteur d'utilisation", c'est-à-dire le produit de la largeur d'impulsion par la fréquence pour les différentes températures que nous venons d'indiquer. C'est ainsi qu'utilisant des impulsions de 2 microsecondes et de 400 volts d'amplitude, nous avons choisi les fréquences de répétition, 50, 500 et 5 000, et déterminé l'état stable obtenu dans chaque cas.

#### - Estimation de la résistance d'interface entre le métal support et la couche émissive.

Les grandes proportions d'additifs que nous avons choisies donnaient lieu à d'importants effets d'interfaces. Nous



avons pu étudier en détail la couche existant entre le support métallique et le revêtement émissif proprement dit.

Dans ce but nous avons tracé les caractéristiques dans la zone de charge d'espace aussi bien en régime d'impulsion qu'en régime statique pour les températures suivantes de fonctionnement de la cathode : 1 000, 1 060, 1 120 et 1 180° K.

Ce n'est qu'après ces tracés pour chaque état de la cathode qu'était déterminée à 920° K, l'émission de saturation en régime statique ; cette dernière mesure en effet est susceptible de modifier l'état de la couche émissive en raison du passage d'un courant relativement élevé.

### III-3-2 CHOIX DES GRANDEURS REPRESENTATIVES DES DIFFERENTS

#### RESULTATS

##### a) Tracé des droites de Richardson

Richardson a établi théoriquement la relation qui existe entre le courant de saturation  $I_s$  d'un émetteur chauffé et sa température absolue. Cette relation fait intervenir le travail de sortie  $\phi$  du matériau utilisé. On a :

$$I_s = AT^2 \exp \left( - \frac{\phi}{k T} \right)$$

où A désigne une constante et k la constante de Boltzmann.

$$\text{On a : } \log I_s = 2 \log T - \frac{\phi}{k T} + \log A$$

Le tracé de la droite représentant  $\log I_s - 2 \log T$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  permet de déterminer aisément le travail de sortie  $\phi$  ainsi que A. On a pu suivre les variations de  $\phi$  pour les différents états du revêtement émissif.



Des mesures analogues ont été faites par Liebold (13) qui étudia quelques métaux recouverts d'oxyde triple alcalinoterreux. Mais ces mesures ont été faites en régime statique, à des températures suffisamment basses pour que le courant de saturation ne modifie pas l'état de la cathode. Nos mesures en régime d'impulsions sont plus satisfaisantes.

Les pentes des droites de Richardson, mesurées expérimentalement, ne donnent que des travaux de sortie apparents. En effet, au cours des mesures faites en vue d'obtenir une valeur de  $\phi$ , les cathodes peuvent évoluer, du fait par exemple d'empoisonnements; d'autre part l'impédance d'interface et le déclin sont susceptibles de conduire à de mauvaises déterminations du courant de saturation.

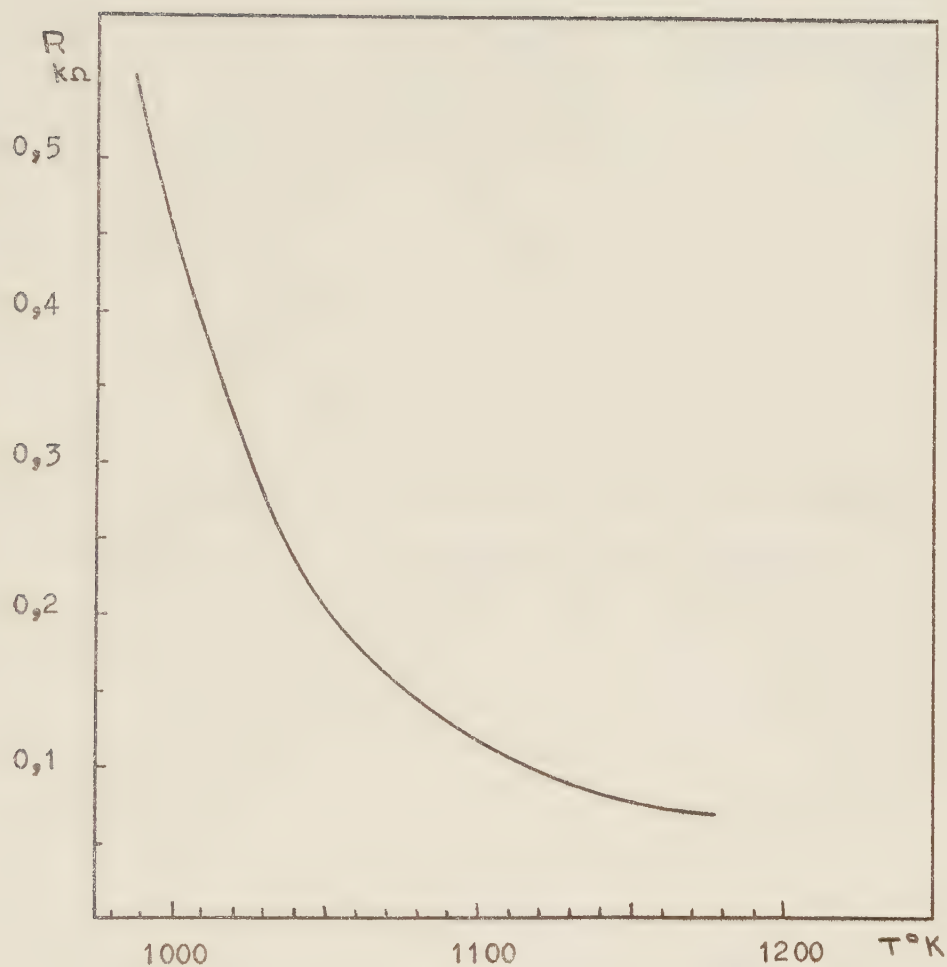
Le sens des corrections à apporter aux valeurs expérimentales de  $\phi$  pour passer aux valeurs vraies peut être déterminé suivant qu'on doit faire intervenir :

- 1) une résistance  $R$  d'interface (ou un déclin provoqué par le passage du courant).
- 2) un empoisonnement.

Dans le premier cas, si nous considérons l'influence d'une interface, une élévation de température provoque une diminution de  $R$  (un exemple est donné sur la figure 6). Si la variation est grande, le travail de sortie réel sera plus faible que le travail de sortie apparent. (voir figure 7 a) ; les déclins provoqués par le passage du courant donnent aussi en général ce résultat.

Dans le cas où se produit un phénomène d'empoisonnement, son action s'accroît souvent quand la température s'élève ; le travail de sortie mesuré sera alors inférieur au travail de sortie réel (voir figure 7 b).





VARIATION de la RESISTANCE de CATHODE  
mesurée en impulsions en fonction de  
la TEMPERATURE. (exemple du Tungstène)

Figure 6



Construction schématique d'une droite de RICHARDSON perturbée par le phénomène de déclin ou par la résistance d'interface.

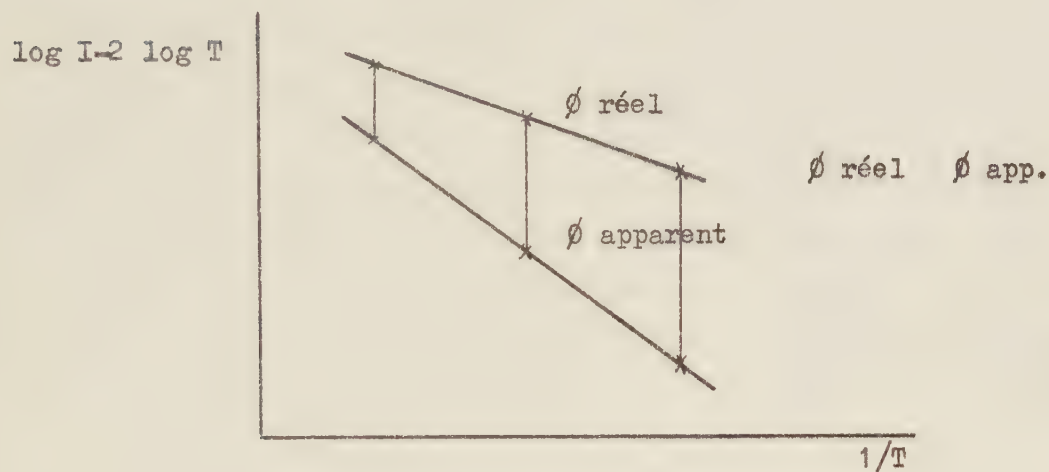


Figure 7 a

Construction schématique d'une droite de RICHARDSON perturbée par le phénomène d'empoisonnement.

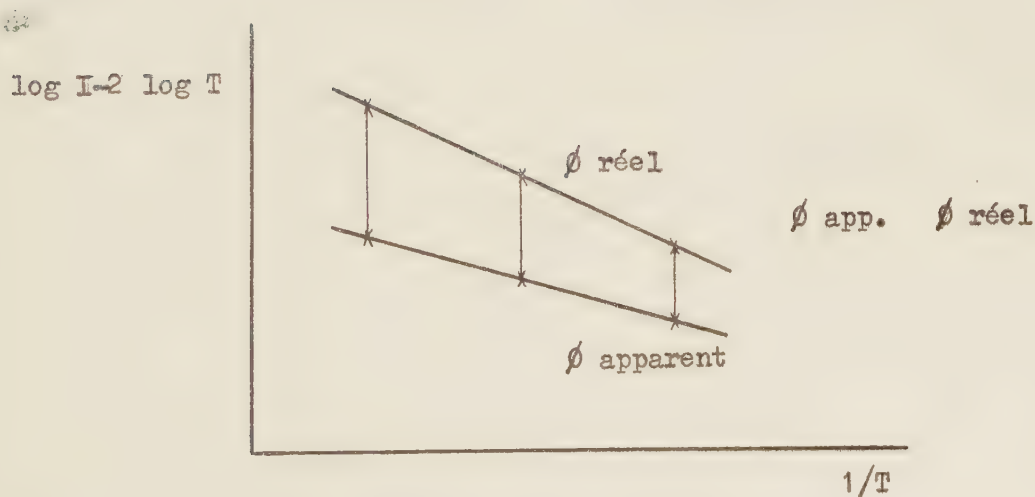


Figure 7 b



### b) Activation

L'évolution de l'état d'activation, à la suite des traitements successifs résultera des valeurs des courants de saturation obtenus à 660° K (sous-chauffage) pour l'étude en régime statique, et à 920° K pour l'étude en impulsions. Les figures 8 a et 8 b en donnent des exemples pour un certain nombre de supports différents. En abscisse, des repères indiquent l'ordre chronologique des traitements. En ordonnée sont portées les valeurs correspondantes des courants de saturation. Les points figurant les divers traitements sont joints par des segments de droites.

### c) Effet Schottky

L'expérience montre que la caractéristique courant-tension d'une cathode à oxyde alcalinoterreux ne présente pas une bonne saturation. Le courant augmente légèrement avec la tension appliquée (voir figure 9). Nous caractériserons ce comportement par la variation relative du courant :  $\frac{\Delta I}{I}$ , correspondant à une variation  $\Delta V$  de 100 volts de la tension accélératrice.  $I$  est la valeur du courant au point P, début de la zone de saturation.

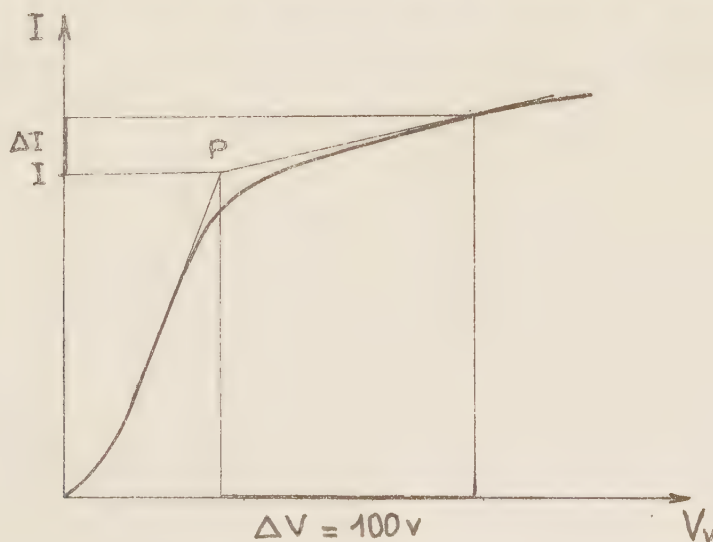


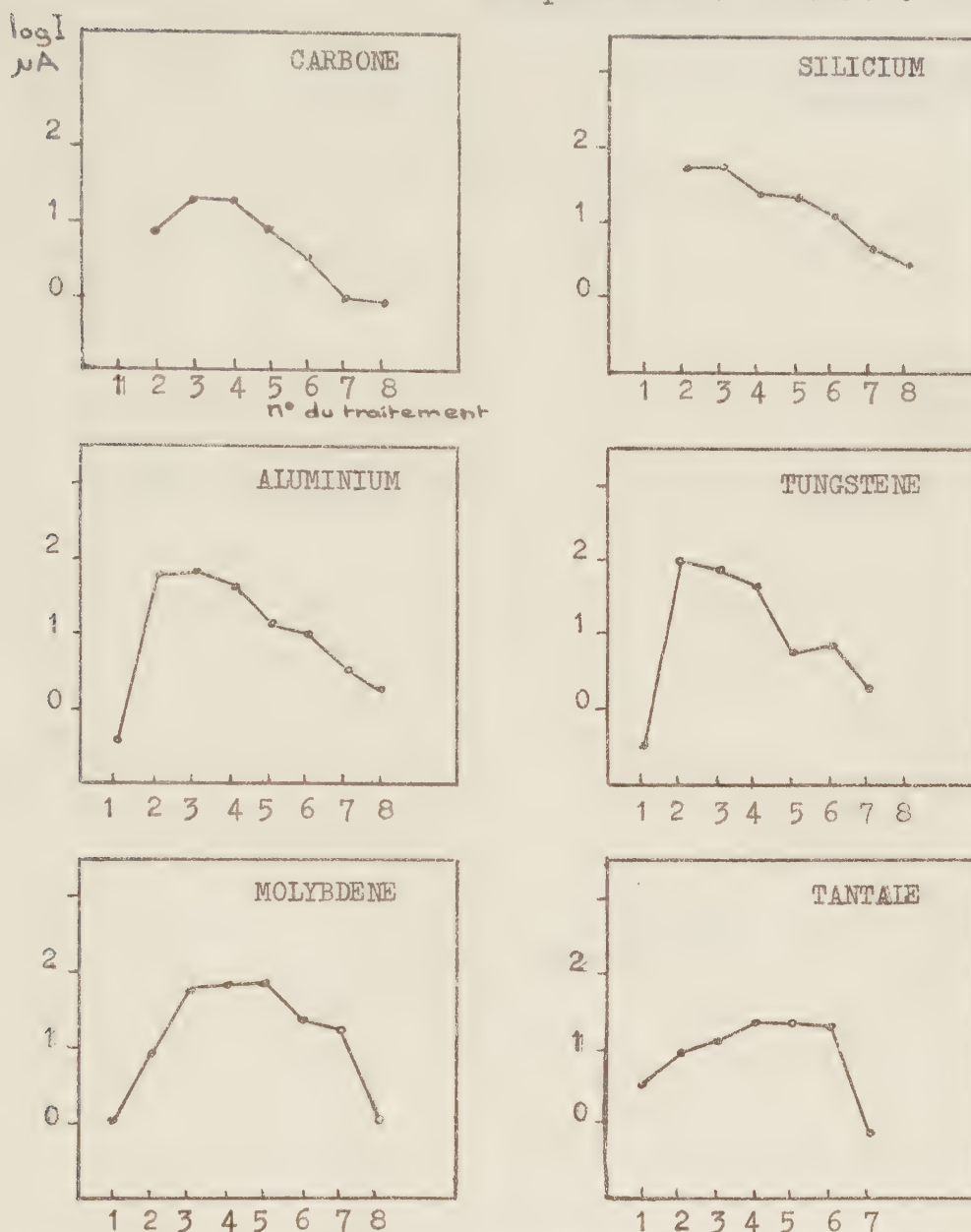
Figure 9



EMISSION DE SATURATION mesurée en régime STATIQUE  
après chaque traitement d'activation.

(Réducteur incorporé au nickel support).

Température de mesure : 660° K



| Numéros des traitements         | 1     | 2    | 3    | 4    | 5     | 6     | 7     | 8      |
|---------------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| Températures des traitements °K | 1060  | 1200 | 1200 | 1200 | 11270 | 11200 | 1060  | 1060   |
| Durée des traitements           | 10 mn | 5 mn | 5 mn | 5 mn | 5 mn  | 5* mn | 100 h | 100* h |

\* : avec débit

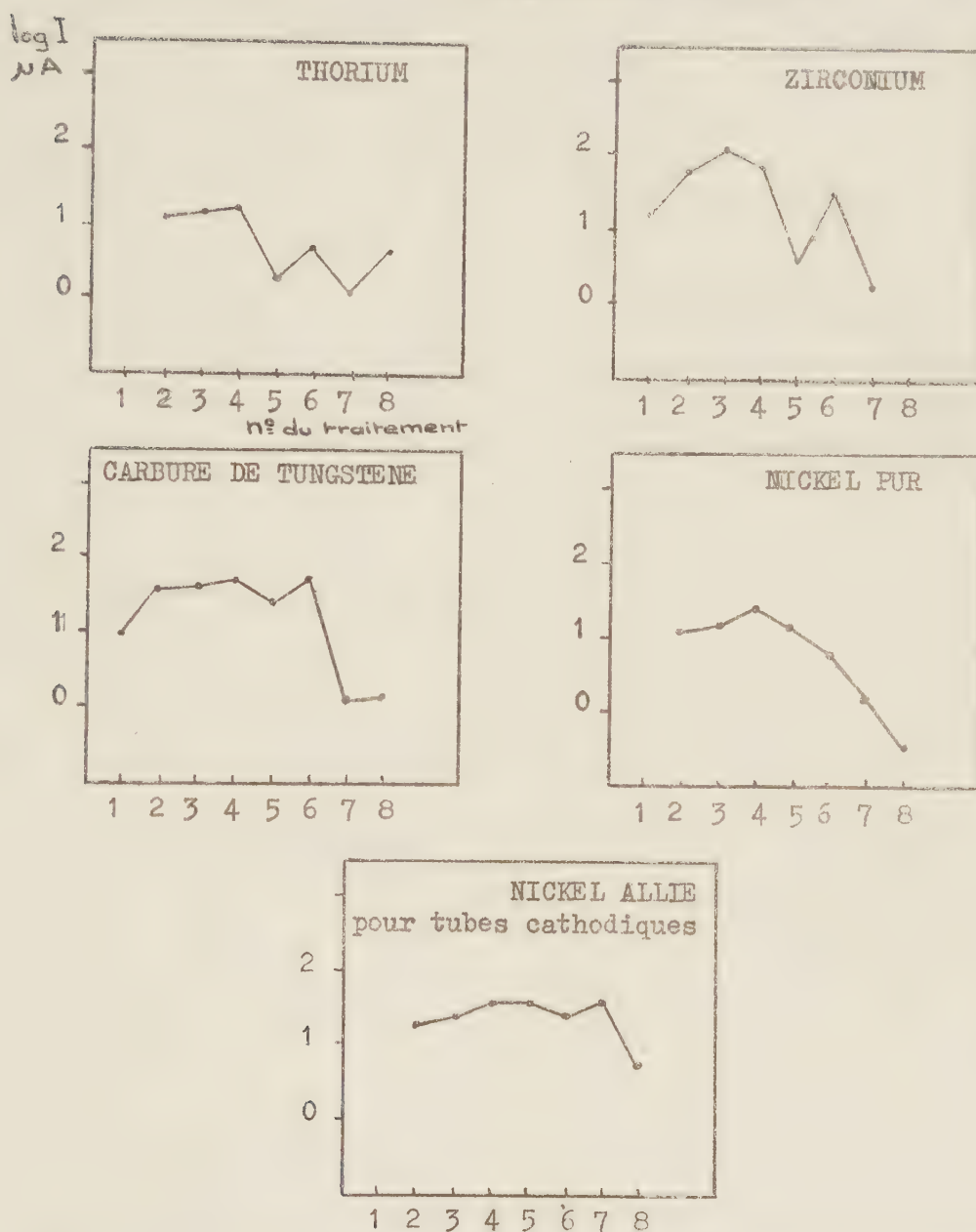
Figure 8 a



EMISSION DE SATURATION mesurée en régime STATIQUE  
après chaque traitement d'activation.

(Réducteur incorporé au nickel support).

Température de mesure : 660° K



| Numéros des traitements         | 1                | 2               | 3               | 4               | 5               | 6                | 7                | 8                 |
|---------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|
| Températures des traitements °K | 1060             | 1200            | 1200            | 1200            | 1270            | 1200             | 1060             | 1060              |
| Durée des traitements           | 10 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5* <sub>mn</sub> | 100 <sub>h</sub> | 100* <sub>h</sub> |

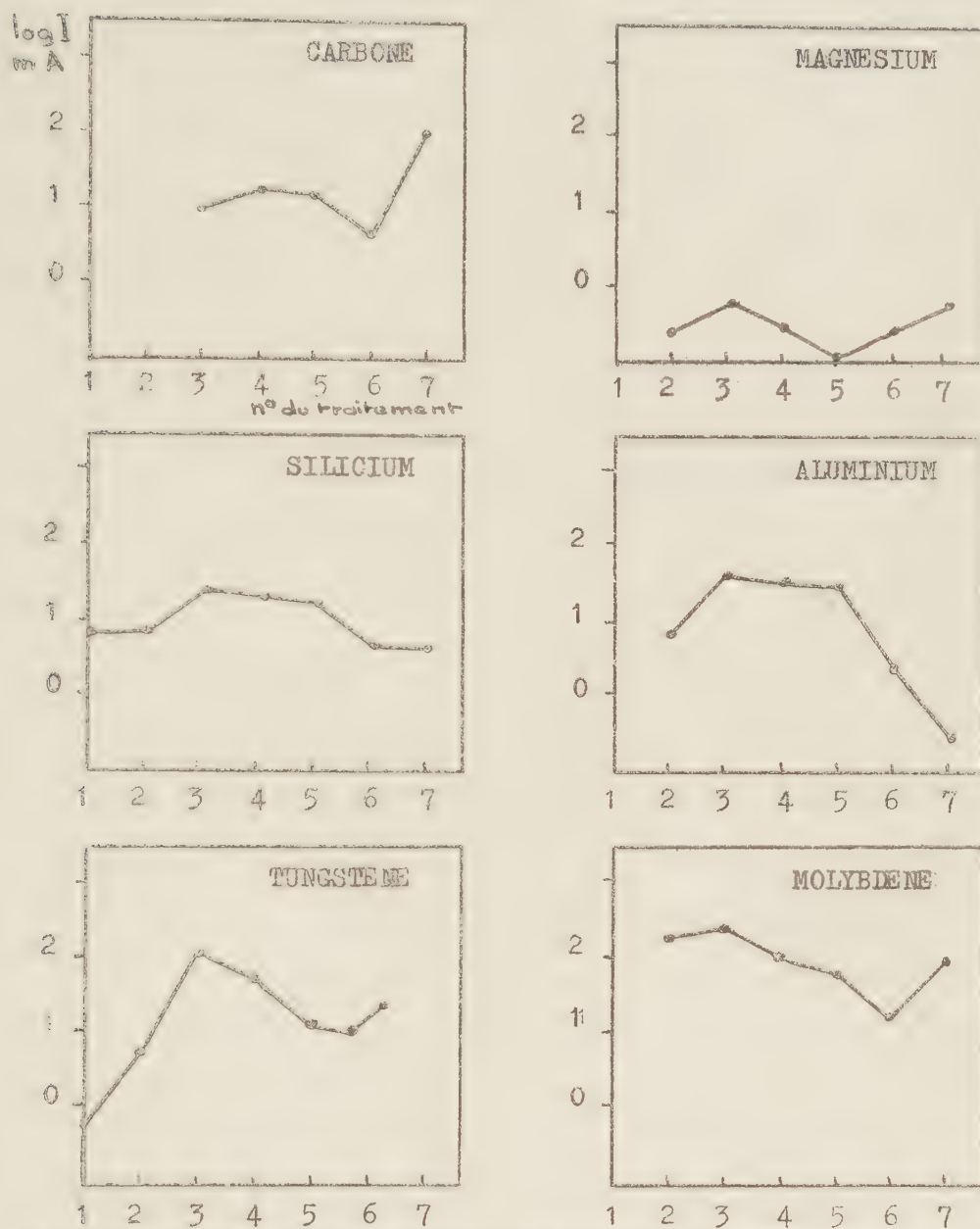
Figure 8 a



EMISSION DE SATURATION mesurée en RÉGIME D'IMPULSIONS,  
après chaque traitement d'activation.

(Réducteur incorporé au Ni support).

Température de mesure : 920° K



|                                 |                  |                  |                 |                 |                 |                 |                 |
|---------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Numéros des traitements         | 1                | 2                | 3               | 4               | 5               | 6               | 7               |
| Températures des traitements °K | 1060             | 1140             | 1200            | 1060            | 1060            | -               | 1260            |
| Durée des traitements           | 10 <sub>mn</sub> | 10 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 24 <sub>h</sub> | 24 <sub>h</sub> | Stockage 1 mois | 2 <sub>mn</sub> |

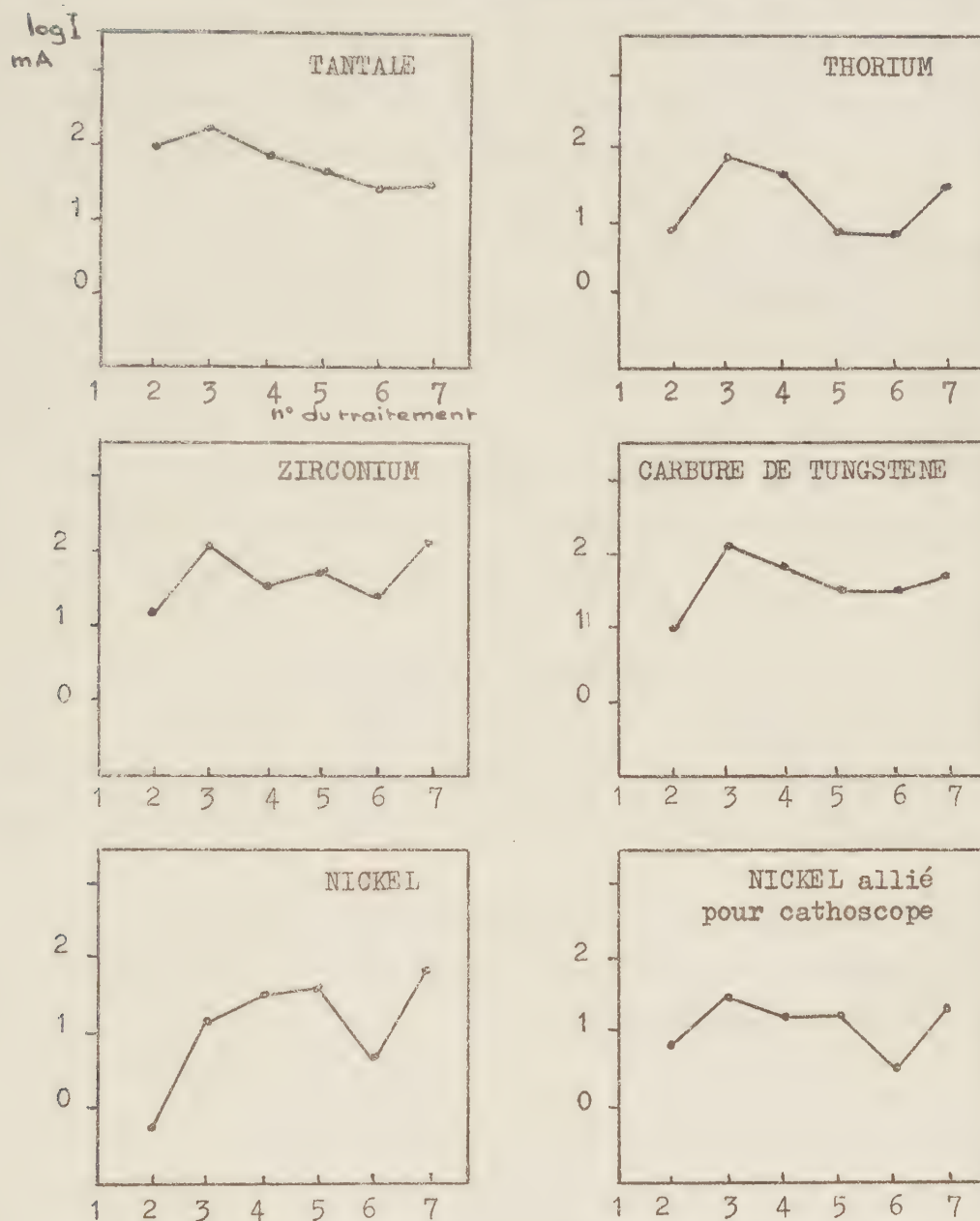
Figure 8 b



EMISSION DE SATURATION mesurée en REGIME D'IMPULSIONS,  
après chaque traitement d'activation.

(Réducteur incorporé au Ni support).

Température de mesure : 920° K



| Numéros des traitements         | 1     | 2     | 3    | 4    | 5    | 6               | 7    |
|---------------------------------|-------|-------|------|------|------|-----------------|------|
| Températures des traitements °K | 1060  | 1140  | 1200 | 1060 | 1060 | -               | 1260 |
| Durée des traitements           | 10 mn | 10 mn | 5 mn | 24 h | 24 h | Stockage 1 mois | 2 mn |

Figure 8 b



#### d) Déclin

Le phénomène de déclin de l'émission pourra être caractérisé par le rapport  $d = \frac{i}{I}$ ,  $i$  et  $I$  désignant les courants de pointe obtenus avec nos impulsions dans le cas des fréquences de répétition 500 et 50 Hz respectivement.

Nous avons représenté figure 10 la variation du courant de saturation en fonction de la fréquence de répétition des impulsions pour diverses températures de mesure dans le cas d'une cathode avec support au tungstène. La figure 11 donne l'évolution de  $d$  en fonction de  $\text{Log } I$  pour cette même cathode. On compare alors facilement les diverses cathodes entre elles. Pour chaque cathode et pour chaque traitement d'activation on obtient une courbe de variation de  $d$  en fonction de  $I$ .

#### e) Impédance d'interface

Eisenstein a montré qu'il existait une différence entre les caractéristiques théoriques et expérimentales en charge d'espace pouvant s'expliquer par une impédance d'interface.

Nos expériences ont mis en évidence l'existence d'une impédance de couche ou d'interface (son origine exacte ne peut être précisée) dont la résistance diminue pour des températures croissantes.

L'impédance d'interface se déduit des écarts des caractéristiques expérimentales par rapport à la courbe théorique. Cette dernière, qui dépend de la géométrie de la diode, n'est pas exactement la même d'un tube à l'autre. Aussi nous avons adopté comme courbe idéale pour chaque tube la caractéristique tracée à très haute température, la résistance d'interface étant alors négligeable. Nous avons choisi de prendre la caractéristique à 1 180°K, et nous avons ainsi pu déterminer aux plus basses températures les impédances d'interface en fonction du courant débité et de la température de la cathode.



VARIATION de L'EMISSION en fonction de la FREQUENCE de REPETITION des impulsions de mesure.

(Pour  $F = 50$  Hz le point le plus haut caractérise le courant obtenu immédiatement après l'application de la tension).

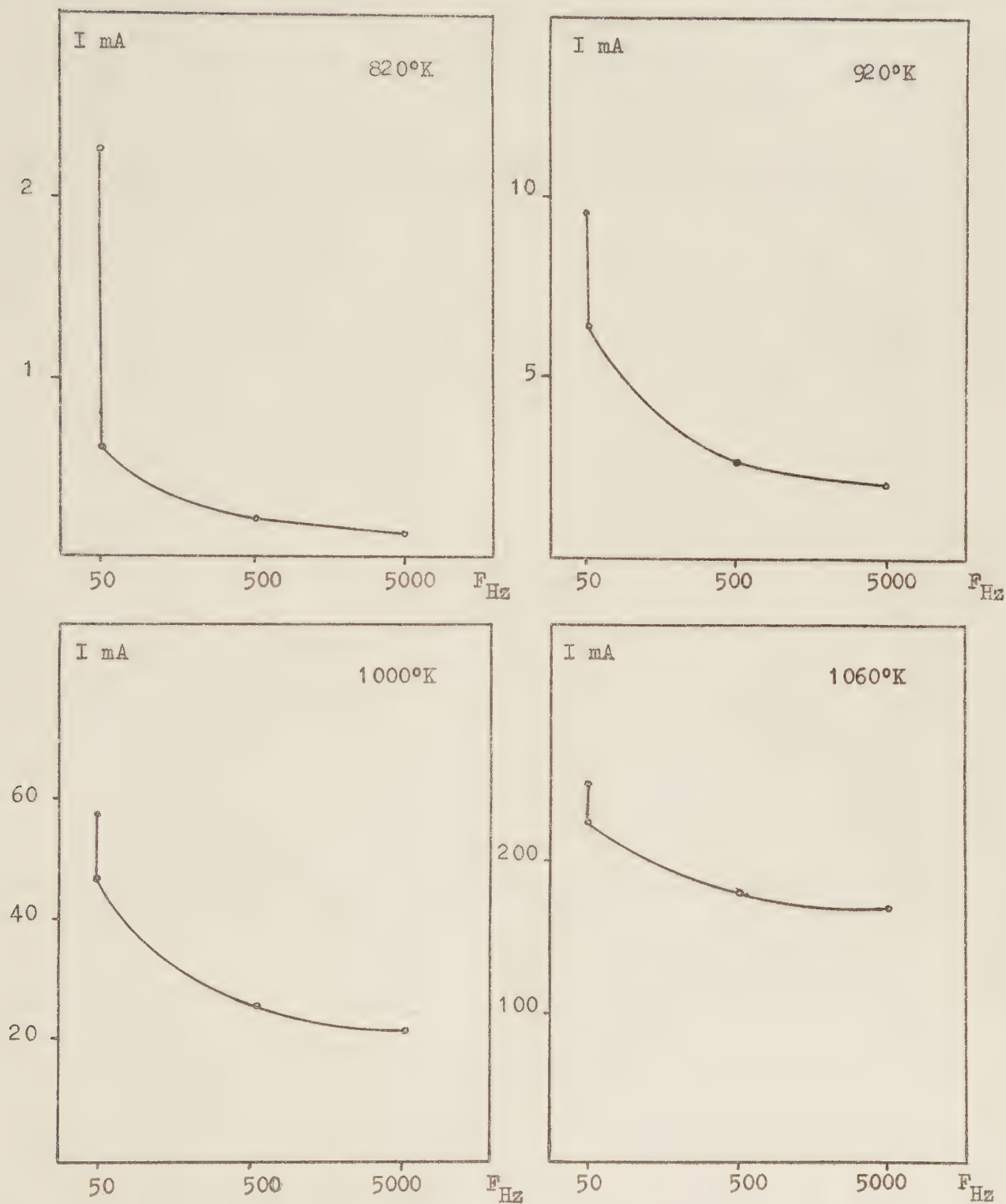


Figure 10



# VARIATION DU DECLIN EN FONCTION DU DEBIT

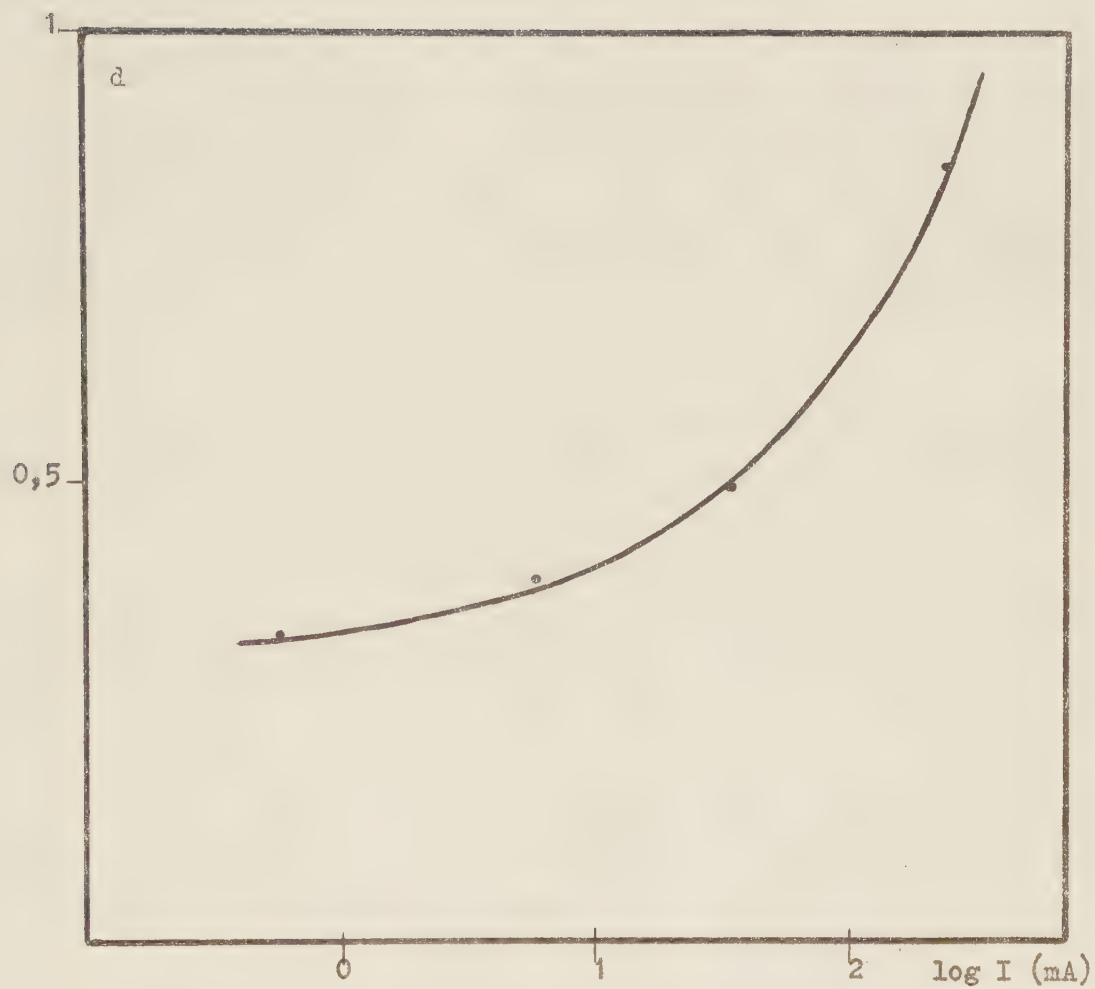


Figure 11



Les caractéristiques courant-tension ont été tracées en régime d'impulsions et en régime statique. On a pris les précautions nécessaires pour ne pas modifier l'état de la cathode. C'est ainsi que pour des débits élevés, seule a été effectuée la mesure en impulsion, et que pour des débits faibles la méthode statique beaucoup plus précise a été préférée.

On a ainsi deux réseaux de courbes distincts donnant l'impédance d'interface en fonction de la température et du courant émis. Dans le domaine commun de débit électronique (quelques milliampères) nous avons pu déterminer pour une même température les deux valeurs de l'impédance d'interface correspondant aux deux régimes.

La figure 12 représente les courbes obtenues pour deux températures dans le cas d'une cathode à support au tungstène.

Nous avons porté pour cette même cathode sur la figure 6 la variation de la résistance d'interface déterminée en impulsions, fonction de la température, pour un débit électronique de 5 mA.

La différence obtenue entre les mesures en impulsions et les mesures en régime statique montre que l'impédance de couche est une impédance composite.



## EVOLUTION DE LA RESISTANCE DE CATHODE EN FONCTION DU DEBIT

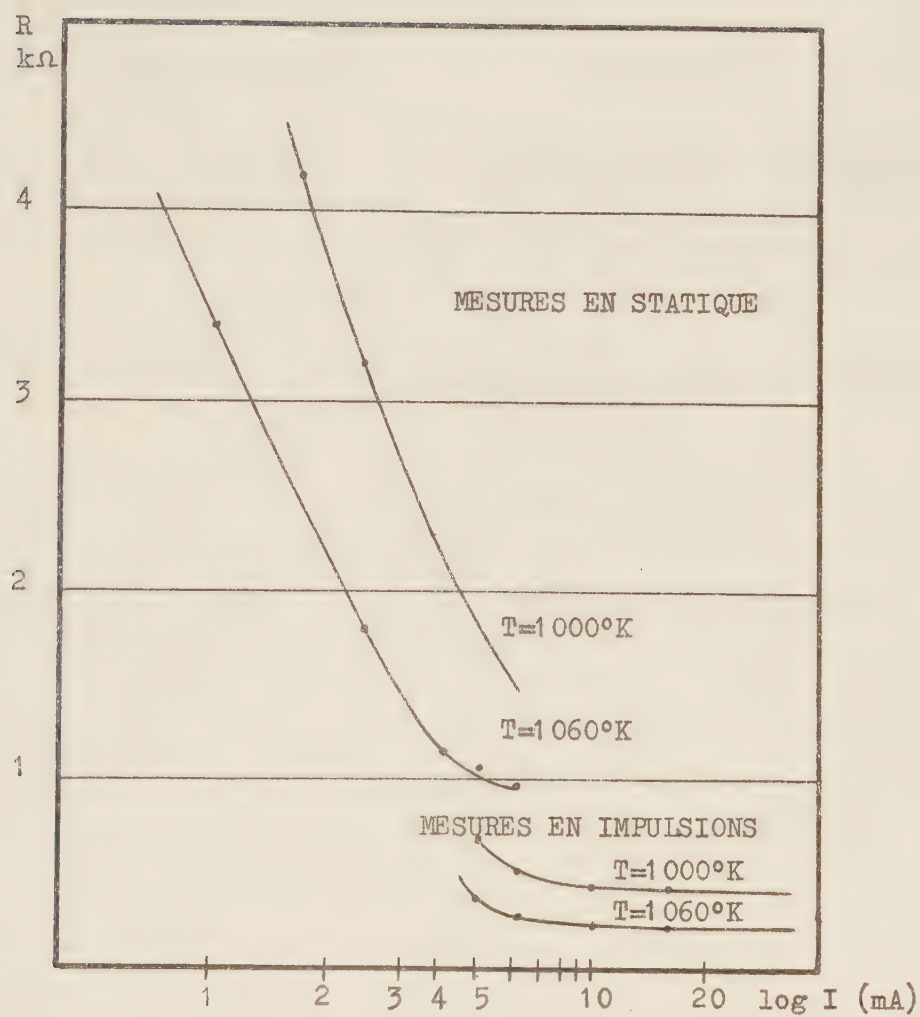


Figure 12



CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV - 1 EVOLUTION DE L'ACTIVATION

ETUDE GENERALE

IV - 2 MODE D'ACTIVATION PROPRE A CHAQUE TYPE DE CATHODE

IV-2-1 L'AGENT REDUCTEUR EST INCORPORE AU SUPPORT  
DE NICKEL

IV-2-2 L'AGENT REDUCTEUR EST DANS LA COUCHE D'OXYDE

- Emission de saturation

- Travail de sortie

IV - 3 ETUDE COMPARATIVE DE DIFFERENTES PROPRIETES



#### IV - 1 EVOLUTION DE L'ACTIVATION

##### ETUDE GENERALE

Avant d'analyser le comportement des cathodes suivant la nature du métal support, nous signalerons un certain nombre de points communs.

Si l'on observe l'ensemble des graphiques (fig. 8) représentant l'émission résultant des divers traitements, on remarque que l'émission maximale est à peu près la même pour toutes les cathodes étudiées, mais que ce maximum n'est pas obtenu pour le même traitement d'activation.

Cette remarque justifie l'hypothèse que l'émission est liée à la formation de baryum libre et dépend de la distribution de ce baryum dans la couche d'oxyde. L'activation n'est complète que pour un certain taux de baryum. La nature du support n'a qu'une influence indirecte sur la valeur finale de l'émission.

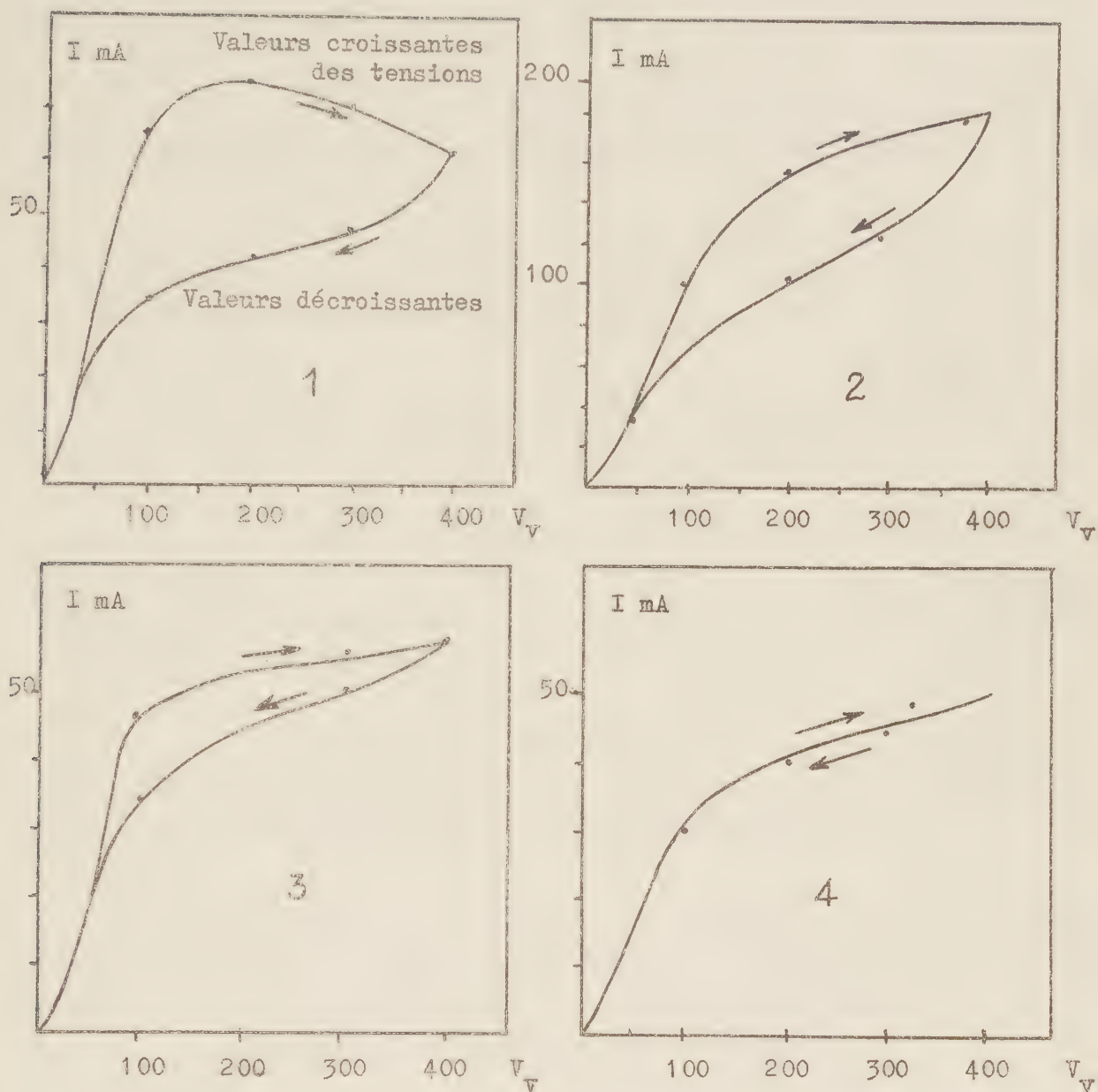
Pour chacun des supports, la caractéristique complète, courant-tension, a été tracée, après chaque traitement. Nous n'en donnerons qu'un exemple qui est la courbe obtenue dans le cas du tantale (fig. 13).

En général, pour des états peu activés de la cathode on observe une très nette différence entre les caractéristiques tracées par valeurs croissantes et par valeurs décroissantes de la tension : pour une même tension, le courant débité est nettement plus élevé dans le premier cas que dans le second. Cela résulte d'un déclin causé par le passage du courant.



CARACTERISTIQUES COURANT - TENSION après les traitements successifs.

Additif : Tantale



| Numéros des traitements | 1                | 2               | 3               | 4               |
|-------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Températures °K         | 1140             | 1200            | 1060            | 1060            |
| Durée                   | 10 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 24 <sub>h</sub> | 24 <sub>h</sub> |

Figure 13



Cette décroissance s'atténue au fur et à mesure que les traitements deviennent plus poussés et plus efficaces.

Elle n'est sensible, dans la plupart des cas, que pour des tensions anodiques élevées, de l'ordre de 300 à 400 volts.

Cet effet est très difficile à éviter, même en régime d'impulsions, avec un très faible facteur d'utilisation et une durée de mesure aussi courte que possible.

La méthode de l'impulsion unique serait la meilleure pour la détermination précise du courant de saturation.

Les travaux de G. Mesnard et R. Uzan (15) ont montré que même pour des fréquences de répétition très faibles on observe une nette variation de l'émission initiale des cathodes à oxydes alcalinoterreux.

Nous verrons que pour les tensions anodiques élevées, on peut attribuer le déclin de l'émission à un empoisonnement de la couche émissive par les gaz résiduels.

Enfin, on observe une désactivation nette lorsque la cathode cesse de fonctionner pendant quelque temps. Ce phénomène est dû à une adsorption des gaz résiduels par le Ba métallique de la cathode (effet "getter" de la cathode).



## IV - 2 MODE D'ACTIVATION PROPRE A CHAQUE TYPE DE CATHODE

### IV-2-1 L'AGENT REDUCTEUR EST INCORPORE AU SUPPORT DE NICKEL

Nous désignerons les cathodes par le nom de l'élément incorporé au nickel.

#### CARBONE

L'activation est très importante après un traitement à 1 200° K seulement; le maximum d'émission était alors pratiquement atteint. Cette émission reste sensiblement constante lors d'un fonctionnement prolongé du tube.

A la suite de traitements à plus basse température, précédant ce traitement optimal, la différence entre les caractéristiques tracées par valeurs croissantes et par valeurs décroissantes de la tension est très grande.

Un empoisonnement du revêtement émissif est possible lors de la réduction du carbonate par le carbone ; il apparaît du gaz carbonique qui réagit en partie sur le carbone pour donner CO. L'empoisonnement par CO et CO<sub>2</sub> a été étudié par Hermann et Krieg (16) ; ces gaz réagissent avec la couche et peuvent reformer du carbonate. Cet effet est accentué par un stockage de quelques jours, les gaz résiduels étant adsorbés par la couche émissive.

A la fin de l'étude, les tubes ont été cassés et les cathodes observées au microscope. Le revêtement est encore abondant (fig. 14). L'anode est très légèrement recouverte d'une couche de baryum.

---



### MAGNESIUM

Le magnésium a un point de fusion très bas ( $550^{\circ}\text{C}$ ); la tension de vapeur aux températures de mesure est très supérieure à la pression existant normalement dans les ampoules scellées. On observe un fort dépôt métallique sur les parois du tube.

Dans ces conditions, ces cathodes n'ont donné que peu de renseignements. On relève une faible émission dans la première phase de l'activation (traitements à  $1\ 140^{\circ}\text{K}$  et  $1\ 180^{\circ}\text{K}$ ). Pour des traitements à température plus élevée, l'émission décroît très rapidement. Elle est déjà difficilement mesurable après un traitement thermique prolongé à  $1\ 060^{\circ}\text{K}$ .

On doit considérer que du magnésium liquide a diffusé à travers les grains du nickel support et réduit pratiquement tout l'oxyde de Ba. Cette réduction est progressive car on peut mettre en évidence plusieurs degrés d'activation.

L'examen au microscope des cathodes après l'étude montre une surface brillante de magnésium noyant les grains de nickel, recouverte par endroits de touffes blanches qui peuvent être des restes d'oxyde de baryum ou des traces de magnésie (fig. 15).

---



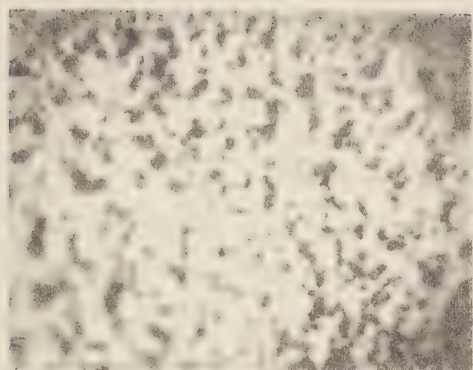


Fig.14. CARBONE

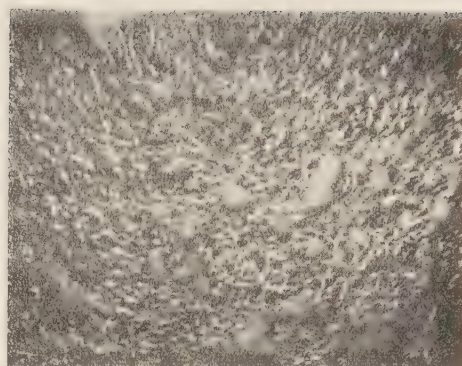


Fig.15. MAGNESIUM

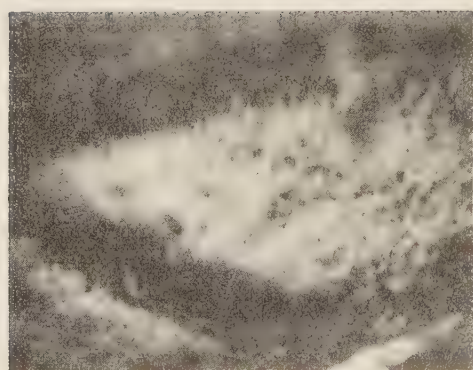


Fig.16. SILICIUM

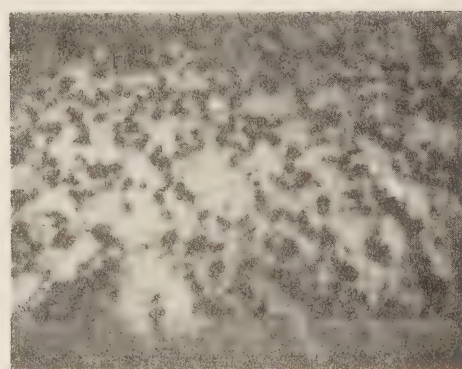


Fig.17. ALUMINIUM



### SILICIUM

L'activation est rapide, une émission apparaît dès les premiers traitements et devient maximale après un chauffage à  $1\ 210^{\circ}$  K. Elle baisse progressivement pour des traitements thermiques plus poussés.

Nous verrons que la décroissance de l'émission n'est pas due dans ce cas à une réduction trop importante mais plutôt à la formation d'interface. Le silicate  $Ba_2SiO_4$  interfacial constitue une couche assez homogène ralentissant l'action réductrice du silicium restant dans le support. Ceci est confirmé par l'observation visuelle de la cathode après l'étude : l'oxyde est resté sur le support, et l'évaporation de Ba a été minime (fig. 16) ; les parties noires ont été volontairement produites par des traits de grattage destinés à mettre en évidence l'épaisseur de la couche.

---



### ALUMINIUM

Le comportement de ces cathodes est analogues à celui des cathodes au silicium.

Des traitements prolongés font décroître le courant électronique. L'apparition rapide d'interface ralentit la migration de l'aluminium du support vers le revêtement émissif. La réduction de l'oxyde qui est importante au début diminue alors et par voie de conséquence l'émission décroît considérablement. Il n'y a pas comme pour le magnésium une vaporisation importante de l'additif métallique, mais une assez forte condensation de baryum sur l'anode ; en effet, lors de l'ouverture du tube, avant l'examen de la couche émissive au microscope, nous avons constaté que l'anode était recouverte d'une couche d'aspect métallique qui a blanchi à vue d'œil. Une évaporation d'aluminium n'aurait pas donné ce phénomène car l'alumine formée superficiellement aurait empêché l'oxydation dans la masse du dépôt. L'examen de la cathode au microscope montre que la couche d'oxyde présente des trous à travers lesquels le support métallique apparaît brillant comme dans le cas des cathodes au magnésium (fig. 17).

---



## TUNGSTENE ET MOLYBDENE

Le tungstène et le molybdène ont des comportements analogues au point de vue de l'évolution de l'émission en fonction des traitements d'activation. Un certain débit se manifeste avant tout traitement, ce qui prouve que la réduction de l'oxyde a déjà partiellement lieu pendant les traitements sur pompes. Le maximum d'émission est atteint après un chauffage à 1 200° K.

L'émission décroît ensuite. Il y a formation d'une interface de tungstate alcalinoterreux qui perturbe le processus de réduction. Un traitement à 1 260° K fait croître à nouveau l'émission et élimine l'effet d'empoisonnement observé d'après le tracé des caractéristiques.

Il y a formation d'une interface de tungstène alcalinoterreux qui perturbe le processus de réduction.

Le tracé des caractéristiques indique pour le tungstène une décroissance de l'émission pour des débits élevés.

Pour le molybdène, l'émission est relativement plus stable au cours des traitements que pour le tungstène et l'effet d'empoisonnement est très peu accusé.

Des traitements prolongés à haute température et la mise en durée avec débit électronique des cathodes au W et au Mo provoquent un déclin prononcé de l'émission.

L'examen de la cathode à la fin de l'étude montre qu'il reste peu d'oxyde sur le support. Il y a cependant peu de baryum évaporé sur l'anode. Il faut en conclure que le baryum a été utilisé pour former des tungstates et des molybdates.

---



### CARBURE DE TUNGSTENE

Le carbure de tungstène se dissocie en partie, sous l'action de la température. Le carbone formé agit comme réducteur et il se produit du gaz qui provoque un empoisonnement du revêtement émissif.

L'activation progresse cependant au cours des traitements, mais un fonctionnement prolongé provoque une décroissance importante de l'émission, comme dans le cas du tungstène.

---

### TANTALE

Dès le début, on atteint une émission relativement stable, les traitements thermiques successifs augmentant progressivement le débit. Cependant, un fonctionnement de longue durée produit une détérioration importante de l'émission.

L'examen du revêtement à la fin de l'étude montre qu'il reste peu d'oxyde sur le support et qu'une grande quantité de baryum s'est évaporée sur l'anode. Le tantale réduit facilement l'oxyde et la réduction est pratiquement complète après des traitements prolongés.

---



### THORIUM

L'activation des cathodes au thorium est difficile à obtenir et à maintenir ; elle est obtenue en traitant vers  $1\ 200^{\circ}\text{ K}$  ; les caractéristiques courant-tension ne présentent alors aucune anomalie d'empoisonnement.

Un traitement thermique n'est efficace qu'à une température suffisamment élevée. Le passage du courant électronique est plutôt favorable à l'émission.

On n'a pas observé de modification importante du revêtement émissif après l'étude (fig. 18). Il existait probablement une interface limitant la réduction. On améliorera l'activation soit par passage de courant électronique (c'est-à-dire par électrolyse dans la couche d'oxyde), soit par élévation de la température, ce qui facilite la diffusion du thorium réducteur à travers l'interface.

---



### ZIRCONIUM

Cet additif a un pouvoir réducteur moyen.

On obtient des cathodes de bonne stabilité. Des effets d'empoisonnement se manifestent seulement pour des durées de fonctionnement assez longues. Ces effets sont neutralisés par un traitement thermique.

En fin d'étude, la couche d'oxyde est encore régulière (fig. 19), mais l'évaporation de Ba est cependant nette, ce qui souligne l'influence réductrice du zirconium.

---



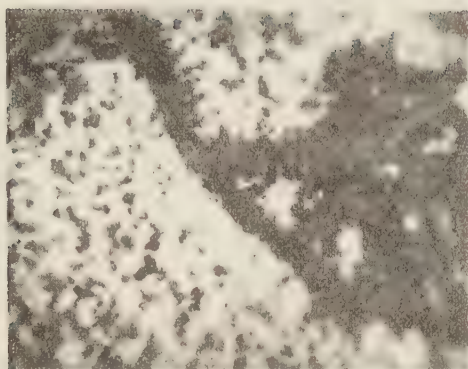


Fig.18. THORIUM



Fig.19. ZIRCONIUM

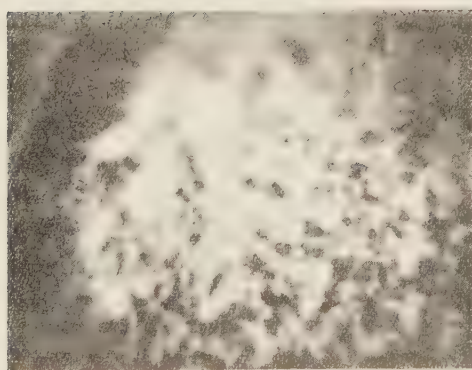


Fig.20. NICKEL.  
Poudre comprimée.



Fig.21. NICKEL MASSIF



## NICKEL

Le graphique représentant l'activation des cathodes ayant pour support du nickel pur montre qu'au début il n'y a que peu de différences avec le cas des cathodes contenant de fortes proportions d'additifs réducteurs. Ce fait a déjà été signalé par H. E. Kern (6) qui a indiqué qu'un Ni pur (contenant seulement 0,001 % de carbone, 0,001 % de Mg et 0,001 % de Si comme impuretés réductrices) activait aussi rapidement les oxydes qu'un autre nickel contenant un additif réducteur particulier beaucoup plus abondant.

Nous avons utilisé comme liant pour nos compressions un collodion à l'éther. Des traces de carbone laissées par celui-ci lors du frittage s'ajoutaient à celles dues à la décomposition du collodion entrant dans la composition de la suspension de carbonates utilisée pour nos revêtements.

Le carbone a une grande constante de diffusion, et même avec une proportion 0,001 % il pourrait être le principal activateur. On explique ainsi les analogies que nous avons signalées.

Pour Liebold (12), le nickel réagirait sur l'oxyde de la couche pour donner de l'oxyde de nickel dont la pression de dissociation serait de  $3 \cdot 10^{-6}$  millimètres de mercure à la température d'utilisation des cathodes. La production d'oxygène serait assez lente pour que le getter l'adsorbe, sans empoisonnement excessif de la couche d'oxyde alcalinoterreux.

Nous avons observé une activation importante pour un traitement thermique à 1 200° K. Cet état a pu être amélioré par des traitements à 1 060° K pendant un temps beaucoup plus long. Un effet d'empoisonnement initial est à signaler ; il serait dû à la présence du carbone résiduel.



Si on porte la température jusqu'à  $1\ 200^{\circ}\text{ K}$ , l'activation est toujours bonne mais au-delà l'effet est néfaste. Il faudra faire intervenir l'électrolyse par passage du courant pour apporter encore une amélioration.

Le nickel massif commercial dit passif est supposé ne pas contenir d'impuretés ; d'après nos essais, il en contiendrait plus que le nickel en poudre que nous avons utilisé.

L'émission de ces cathodes au nickel est bonne et reproductible au cours des traitements. Les fig. 20 et 21 montrent l'état de deux cathodes, l'une avec nickel massif, l'autre avec nickel en poudre comprimée, après leur étude.

D'une façon générale, l'activation initiale de toutes les cathodes étudiées serait due aux traces de carbone du liant et l'émission initiale serait sujette à un fort empoisonnement dû aux gaz résultant de la réduction par le carbone.

Puis, à la suite des traitements successifs, l'action du nickel et de l'additif devient de plus en plus importante. Il est difficile de séparer dans la phase initiale ce qui est dû au carbone et ce qui doit être attribué à l'additif réducteur.

Cependant après un traitement à haute température vers  $1\ 200^{\circ}\text{ K}$ , on peut considérer que le carbone résiduel est pratiquement éliminé. Les résultats postérieurs à ce traitement doivent être attribués au métal.

---



#### IV-2-2 L'AGENT REDUCTEUR EST DANS LA COUCHE D'OXYDE

Pour ces cathodes, nous nous sommes bornés à suivre les variations de l'émission de saturation et du travail de sortie à la suite des divers traitements d'activation. Les mesures ont été faites uniquement en régime statique.

##### - Emission de saturation

Nous avons cherché essentiellement une confirmation des constatations antérieures. La figure 22 donne quelques résultats. On remarque d'abord que l'émission apparaît rapidement et même parfois (par exemple dans le cas du nickel et du tungstène) avant tout traitement d'activation ; ceci serait dû au fait que les poudres réductrices, du fait de leur incorporation aux oxydes alcalinoterreux, réagissent plus vite sur ceux-ci que précédemment.

L'émission est maximale dans tous les cas après un traitement à 1 200° K. L'émission ici se maintient en poursuivant les traitements. Une désactivation s'est faite sentir après un chauffage très prolongé à 1 060° K sans débit électronique.

Ce maintien de l'activation peut s'expliquer par l'absence d'interface continue ; mais un traitement thermique prolongé est susceptible, avec certains additifs, de conduire à une réduction importante de l'oxyde ; l'émission diminue alors rapidement.

##### - Travail de sortie

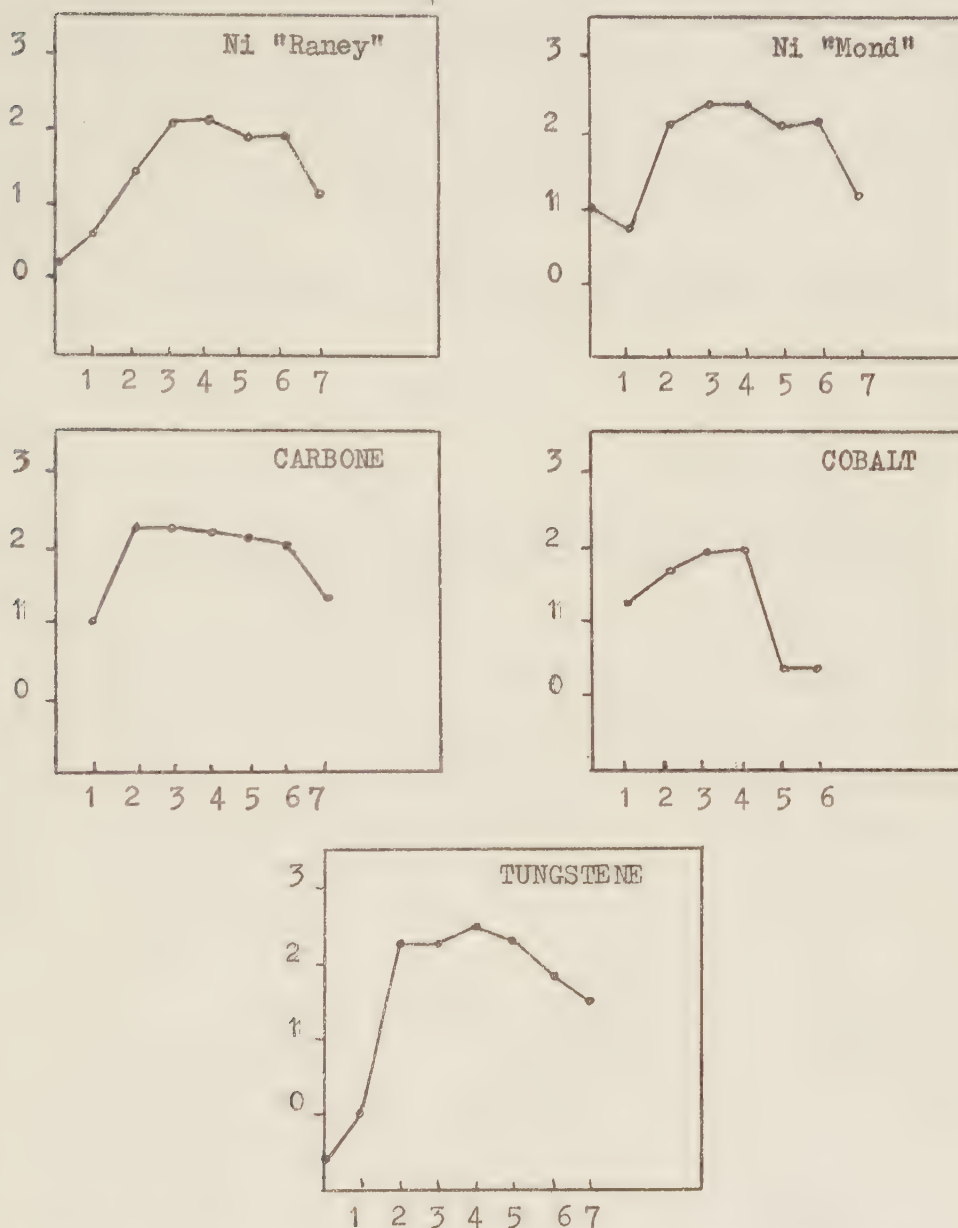
Le travail de sortie, après l'activation à 1 200° K, présente de légères différences suivant la nature de l'addition.



EMISSION de SATURATION mesurée après chaque traitement d'activation.

(Réducteur incorporé aux oxydes).

Température de mesure : 660° K



| Numéros des traitements         | 1                | 2               | 3               | 4               | 5               | 6                | 7                |
|---------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Températures des traitements °K | 1060             | 1200            | 1200            | 1200            | 1270            | 1200             | 1060             |
| Durée des traitements           | 10 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5 <sub>mn</sub> | 5* <sub>mn</sub> | 100 <sub>h</sub> |

\* : avec débit

Figure 22



Le tableau donne quelques valeurs.

| Nature de<br>l'additif           | Ni Mond | Ni Raney | C | Co  | W   |
|----------------------------------|---------|----------|---|-----|-----|
| Travail<br>de<br>sortie<br>en eV | 1,35    | 1,4      | 1 | 0,9 | 1,8 |

#### IV - 3 ETUDE COMPARATIVE DE DIFFERENTES PROPRIETES

Wright (17) a signalé de grandes différences pour le courant de saturation suivant que la mesure est faite en régime statique ou en impulsions. Depuis un grand nombre de travaux ont confirmé ce résultat. Nos valeurs en régime statique sont en général très inférieures aux valeurs obtenues en impulsions. La variation de l'équilibre dans la couche par passage du courant serait la cause de la chute de l'émission.

Pour déterminer les phénomènes qui se produisent sur la surface émissive, à l'intérieur de la couche d'oxyde et à l'interface oxyde support, nous avons mesuré un certain nombre de grandeurs susceptibles d'être interprétées en rapport avec ces phénomènes. Nous avons établi un tableau représentant, pour chaque type de cathode, les valeurs obtenues pour ces grandeurs qui sont :

$I_{SI}$  : courant de saturation, mesuré en régime d'impulsions à 920° K.

$I_{SS}$  : courant de saturation, mesuré en régime statique à 920° K.



## ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTES PROPRIETES

| ADDITIF                 | $I_{SI}$ | $I_{SS}$ | $\frac{I_{SS}}{I_{SI}}$ | $r_i$      | $r_s$      | $\frac{r_i}{r_s}$ | $d$  | $f$ | $\phi$ | $A$                                 | $\frac{\Delta d}{\Delta T}$ | $\frac{\Delta \log R}{\Delta T}$ |
|-------------------------|----------|----------|-------------------------|------------|------------|-------------------|------|-----|--------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
|                         | mA       | mA       |                         | k $\Omega$ | k $\Omega$ |                   |      |     | ev     | A.cm <sup>-2</sup> .d <sup>-2</sup> |                             |                                  |
| CARBONE                 | 110      | 11       | 0,10                    | 0,20       | 0,50       | 0,40              | 0,75 | 9   | 1,3    | $1.10^4$                            | -0,1                        | -0,32                            |
| MAGNESIUM               | 0,65     | 0,30     | 0,45                    | —          | —          | —                 | 0,85 | —   | 1,5    | $2.10^3$                            | —                           | —                                |
| SILICIUM                | 5        | 1,25     | 0,25                    | 0,35       | 0,85       | 0,41              | 0,55 | 65  | 2      | $3.10^6$                            | -0,13                       | -0,43                            |
| ALUMINIUM               | 1        | 0,30     | 0,30                    | 1          | 3          | 0,33              | 0,4  | 40  | 23     | $2.10^5$                            | -0,15                       | -0,55                            |
| TUNGSTENE               | 28       | 7        | 0,25                    | 0,38       | 1,05       | 0,36              | 0,4  | 19  | 1,3    | $1.10^4$                            | -0,20                       | -0,25                            |
| MOLYBDENE               | 100      | 16       | 0,16                    | 0,45       | 1,45       | 0,31              | 0,4  | 14  | 205    | $4.10^8$                            | -0,3                        | -0,25                            |
| TANTALE                 | 31       | 0,70     | 0,02                    | 1,7        | 2,7        | 0,63              | 0,3  | —   | 1,3    | $4.10^3$                            | -0,2                        | —                                |
| THORIUM                 | 35       | 10       | 0,29                    | 0,42       | 0,8        | 0,52              | 0,4  | 30  | 1,1    | $4.10^2$                            | -0,3                        | -0,18                            |
| ZIRCONIUM               | 150      | 25       | 0,17                    | 0,19       | 1,1        | 0,17              | 0,25 | 8,5 | 0,95   | $6.10^2$                            | -0,4                        | -0,29                            |
| CARBURE DE<br>TUNGSTENE | 52       | 10       | 0,19                    | 0,27       | 0,7        | 0,4               | 0,21 | 25  | 1,2    | $3.10^3$                            | -0,6                        | -0,37                            |
| NICKEL 1<br>(poudre)    | 83       | 11       | 0,13                    | 0,1        | 0,1        | 1                 | 0,44 | 7   | 1,5    | $2.10^5$                            | 0                           | -0,22                            |
| NICKEL 2<br>(massif)    | 28       | 3        | 0,11                    | 0,2        | 0,5        | 0,4               | 0,4  | 22  | 1,2    | $2.10^3$                            | -0,2                        | —                                |



- $r_i$  : résistance d'interface, mesurée en régime d'impulsions pour un courant de 5 mA et une température de 1 060° K.
- $r_s$  : résistance d'interface, mesurée en régime statique dans les mêmes conditions.
- $d$  : tendance au déclin de l'émission par le passage du courant représentée par le rapport des courants obtenus en impulsions à des fréquences de 50 et 500 Hz -  
Durée de l'impulsion : 2  $\mu$ s  
Emission initiale : 10 mA
- $f$  : effet Schottky, caractérisé par la quantité  $100 \frac{\Delta I}{I}$  défini au paragraphe III-3-2 (c).
- $\emptyset$  : travail de sortie apparent, défini au paragraphe III-3-2(a).
- $A$  : la constante de Richardson qui peut servir à caractériser la quantité de Ba produite.
- $\frac{\Delta d}{\Delta T}$ ,  $\frac{\Delta \log R}{\Delta T}$  : dérivées des grandeurs  $d$ , et  $\log R$  par rapport à la température ( $R$  : impédance d'interface).

On peut tirer parti de ces résultats en recherchant des corrélations entre diverses quantités.

Considérons par exemple le courant  $I_{SI}$  et la résistance  $r_i$ . Portons sur un graphique (fig. 23) la valeur de  $\log I_{SI}$  en fonction de  $\log r_i$  pour chaque cathode désignée par le nom de l'additif utilisé ; on obtient ainsi un ensemble de points. On a tracé en outre des droites de pente -1 dont chacune caractérise une valeur du produit :  $K = r_i I_{SI}$ .

Ces droites sont intéressantes car chacune caractérise une valeur de chute ohmique dans la couche émissive. On pourra convenir que la qualité émissive d'une cathode est déterminée par la valeur de  $K$  associée, car si  $I_{SI}$  diminue pour  $K$  donné,



quand  $r_I$  augmente, cela peut être attribué à la résistance de couche sans que l'aptitude à émettre diminue.

D'autre part, considérons le rapport  $\frac{I_{SS}}{I_{SI}}$ . Il paraît intéressant de le relier aux impédances de cathodes et aux quantités traduisant les effets de déclin et d'empoisonnement. Nous avons porté sur la figure 24 le rapport  $\frac{I_{SS}}{I_{SI}}$  en fonction du rapport  $\frac{r_I}{r_S}$  des impédances mesurées en régime statique et en régime d'impulsions. Dans cette représentation, une droite passant par l'origine (certaines ont été tracées sur la figure) caractérise par sa pente  $p$  un certain type de comportement quant à l'origine de l'écart entre les émissions dans les 2 régimes.

De même, sur la figure 25, nous avons représenté  $\frac{I_{SS}}{I_{SI}}$  en fonction de  $d$ . Une droite passant par l'origine peut ici caractériser encore un certain type de comportement dans lequel le rapport des émissions augmente logiquement avec la tendance au déclin.

Nous allons reprendre dans cet esprit le comportement des diverses cathodes avec supports différents.

---



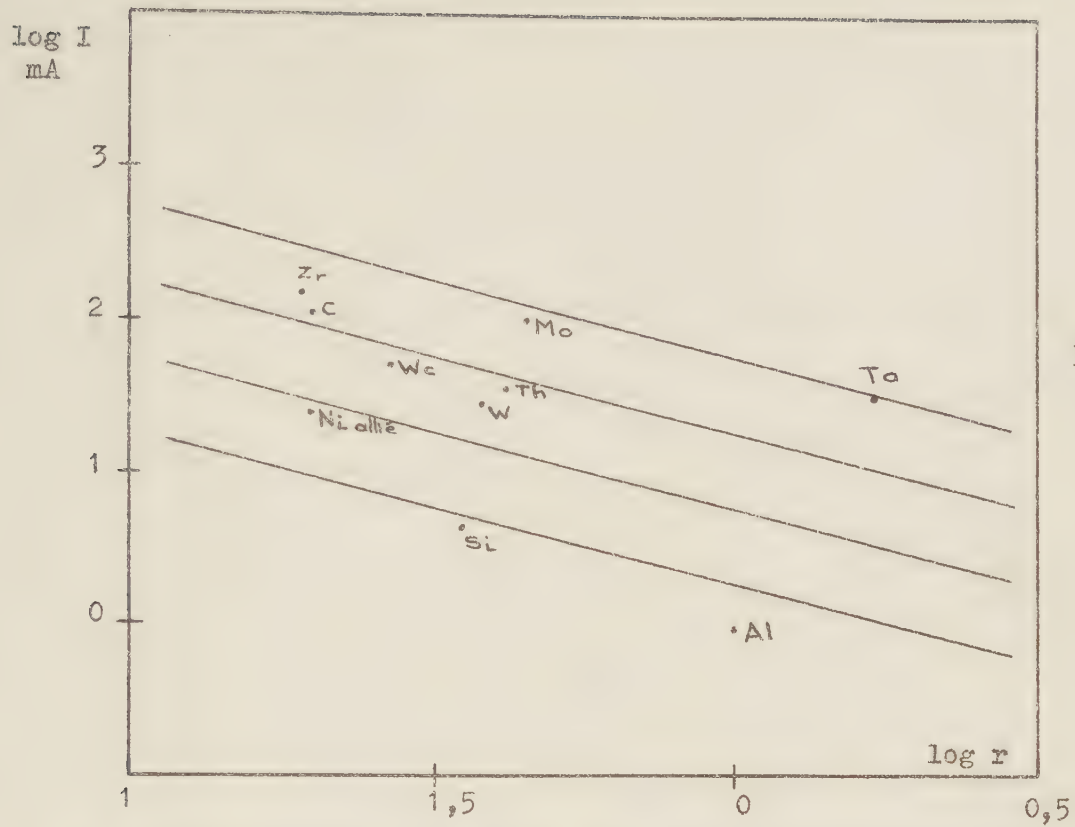


Figure  
23

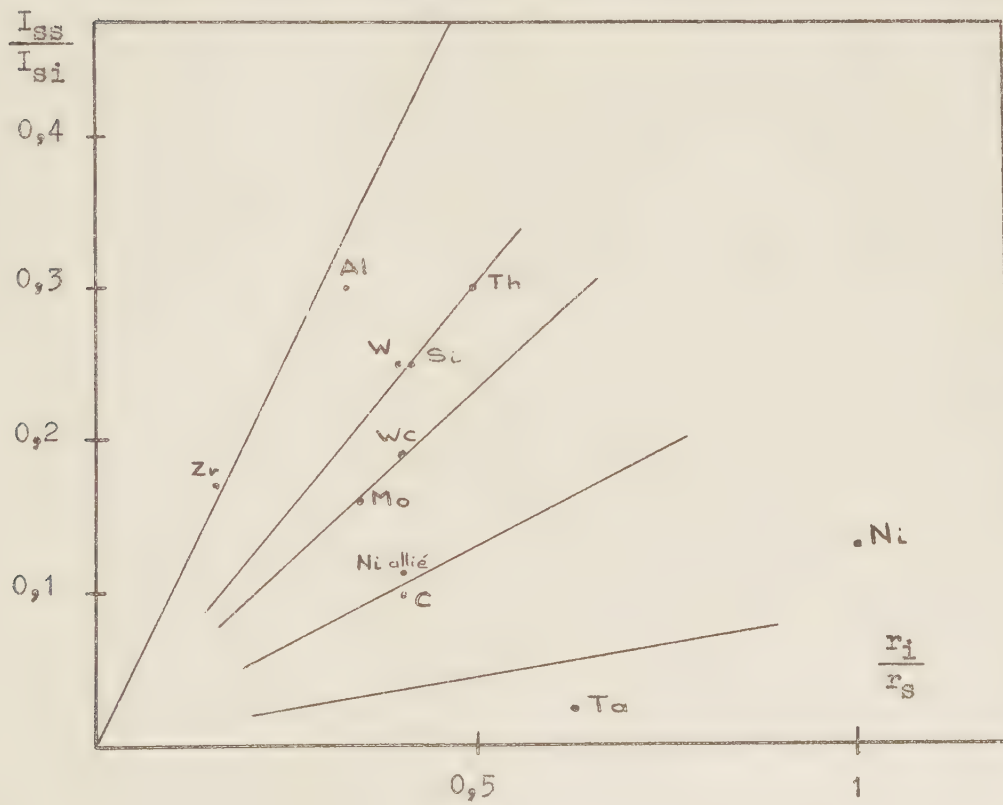


Figure  
24



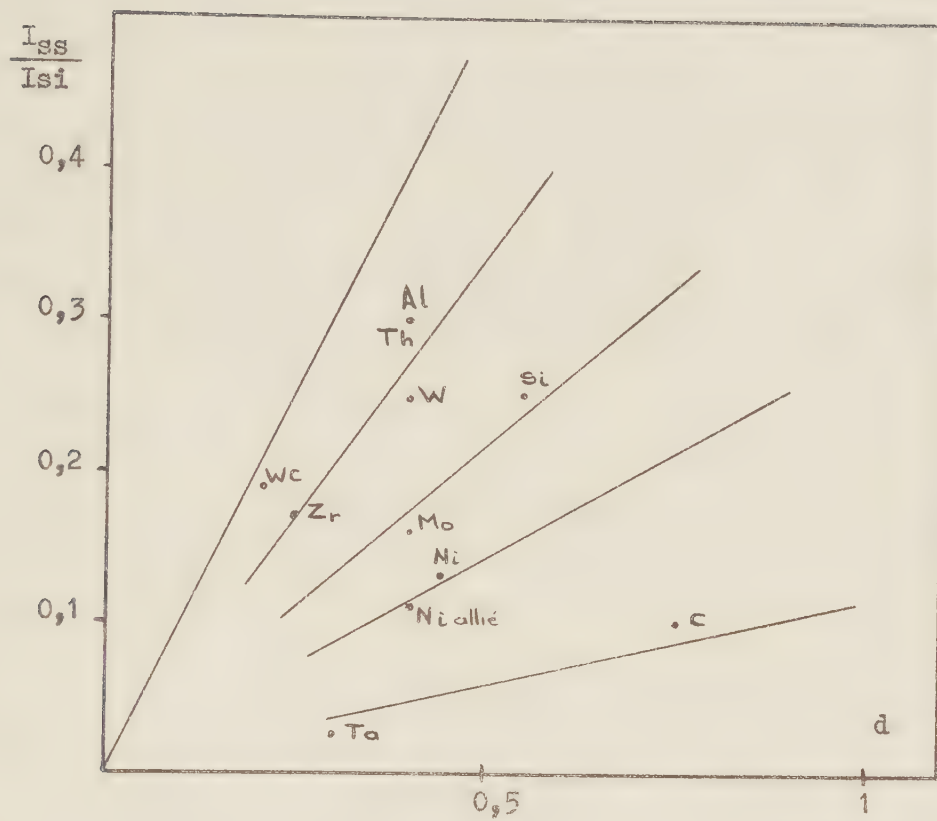


Figure 25



## CARBONE

La résistance d'interface est relativement faible ; elle affecte donc peu l'émission. L'aptitude à émettre est bonne d'après la valeur de  $k$  associé.

On note par ailleurs une importante différence entre les émissions de saturation en régime statique et en régime d'impulsions. Elle serait en grande partie due à un effet d'empoisonnement gazeux ; en effet la résistance de la couche émissive varie dans un rapport beaucoup plus petit d'un régime à l'autre, la valeur de  $\frac{r_I}{r_S}$  étant relativement basse. Le gaz produisant l'empoisonnement est vraisemblablement CO.

La pente de la droite de Richardson conduit à un travail de sortie apparent faible, la constante A ayant une valeur moyenne.

La variation de la résistance de cathode avec la température est faible et le déclin n'a pratiquement pas d'influence sur la détermination du travail de sortie. Mais à cause des effets d'empoisonnement qui augmentent avec la température le travail de sortie réel est vraisemblablement supérieur au travail apparent et la constante A se trouve réduite. Un effet Schottky faible traduit une répartition uniforme des centres donneurs dans la couche émissive.

---



### MAGNESIUM

La faible valeur des impulsions obtenues empêche une détermination précise des différentes grandeurs. Signalons cependant le faible travail de sortie, attribuable à une forte production de baryum.

---

### SILICIUM

Le silicium est un bon agent réducteur mais la mince couche de silicate de baryum  $\text{Ba}_2 \text{Si O}_4$  qui se forme à l'interface empêche la migration de cet élément et la réduction de  $\text{BaO}$ . Ce processus est irréversible car le silicate formé est indissociable aux températures utilisées dans les cathodes.

Le travail de sortie élevé correspond à une surface émissive pauvre en baryum. Le travail de sortie réel serait cependant inférieur à celui que nous avons mesuré en raison d'une augmentation importante de l'impédance d'interface et du déclin quand la température diminue.

La différence entre les émissions en régime statique et en régime d'impulsions est due d'une part à la formation d'interface, d'autre part au déclin provoqué par le passage du courant du fait de la redistribution dans la couche de l'excès de baryum, marquée par l'appauvrissement de la zone externe. La faible teneur en "donneurs" de cette zone externe provoquerait l'effet Schottky important qui serait ainsi caractéristique d'un état peu activé (18).

---



### ALUMINIUM

L'émission des cathodes à l'aluminium est faible. Comme dans le cas du silicium il faut faire intervenir l'apparition d'une couche d'interface imperméable, gênant considérablement la migration des atomes d'aluminium vers l'oxyde de la couche. L'impédance d'interface est effectivement élevée. La couche d'oxydes est pauvre en atomes de baryum donneurs et l'état de surface est tel que le travail de sortie et l'effet Schottky sont importants. Les courants étant faibles, l'influence du passage du courant ne peut être importante, et il n'y a qu'un faible écart entre les débits statique et pulsé. Le travail de sortie apparent est élevé (état peu activé), la valeur réelle serait plus faible, car l'impédance d'interface diminue beaucoup lorsque la température augmente.

---



### TUNGSTENE

Le tungstène a un fort pouvoir réducteur et il y a formation de tungstates alcalinoterreux à l'interface, ce qui perturbera les phénomènes de réduction, en particulier aux basses températures. Le composé interfacial ne serait pas aussi homogène que l'aluminate ou le silicate, car à haute température, la cathode se réactive, sans atteindre toutefois le niveau des premiers traitements. Ceux-ci produisent une réduction trop importante pour un bon fonctionnement. Les émissions de saturation mesurées dans les deux régimes statique et pulsé sont assez voisines, en relation avec un déclin moyen dû au mouvement des donneurs et avec une résistance de couche qui est à peu près la même dans les deux régimes. Un effet Schottky et un travail de sortie relativement faibles caractérisent une bonne activation moyenne.

---

### CARBURE DE TUNGSTENE

Les résultats sont très voisins de ceux des cathodes au tungstène. Cependant la présence de carbone favorise ici la réduction tout en donnant un peu moins d'interface, mais il y a un fort déclin dû à un phénomène d'empoisonnement.

---



### MOLYBDENE

Les résultats fournis par les cathodes au molybdène sont satisfaisants. L'émission est élevée et garde sensiblement la même valeur à la suite des différents traitements. Il y a cependant une impédance d'interface non négligeable, qui diminue rapidement quand la température augmente. L'émission de saturation en régime d'impulsions est beaucoup plus élevée qu'en régime statique. L'effet Schottky faible est caractéristique d'un état bien activé.

---

### TANTALE

Les caractéristiques courant-tension de ces tubes mettent en évidence un effet d'impédance de cathode très important. Elle diminue fortement pour des courants électroniques importants et l'émission de saturation en impulsions est bonne.

---



### THORIUM

Les cathodes au thorium conservent une assez bonne émission même après des traitements poussés ; les impédances de cathodes ne sont pas très grandes. Cependant l'aptitude à émettre reste moyenne par rapport aux autres cathodes. Une constante A de Richardson peu élevée et un effet Schottky important caractérisent une activation médiocre.

---

### ZIRCONIUM

L'émission de saturation en régime d'impulsions est très élevée ; elle est très peu perturbée par l'impédance de cathode. Le pouvoir émissif est supérieur à celui des cathodes au carbone, mais inférieur à celui des cathodes au tantale et au molybdène. L'effet Schottky et le travail de sortie faible traduisent aussi la bonne activation. Un fort déclin prouve toutefois que les cathodes sont très influencées par le passage du courant. Ce déclin diminue beaucoup quand le courant augmente, et les mesures statiques ne sont pas très inférieures aux mesures en impulsions.

---



NICKEL

Le débit électronique en saturation n'est pas très élevé malgré l'absence de résistance d'interface et un important effet de déclin est à signaler.

Le faible pourcentage d'additif contenu dans le nickel suffit à produire une certaine activation et à maintenir un certain taux de Ba libre dans la couche. Mais il y a en outre une activation par le passage du courant électronique.

---



## CONCLUSION

L'oxyde de baryum stoechiométrique n'est pas lui-même émissif, mais l'introduction d'atomes de baryum libre dans la couche provoque une importante émission thermoélectronique, la couche de BaO devient un semi-conducteur de type "n". Une cathode peut donner pendant très longtemps une bonne émission si le pourcentage de baryum donneur peut être maintenu.

On a vu que la cathode à oxydes est en fait un système en perpétuelle transformation sous des influences très variées dont certaines ont été précisées, mais qu'il est difficile de distinguer nettement.

Des études de thermodynamique et cinétique chimique sont importantes pour un tel système. Des expériences ont été faites par Liebold (13) pour tenter de trouver une relation entre la chaleur de formation de l'oxyde du métal support d'une part et l'émission ou le travail de sortie d'autre part. Le graphique, obtenu pour différents métaux, représentant le travail de sortie en fonction de la chaleur de formation ne donne pas une relation nette entre les deux quantités. Son interprétation montre qu'en fait des phénomènes secondaires imprévisibles et souvent inconnus perturbent le processus classique de réduction.

Plus tard, White (19) utilisa la variation d'énergie libre calculée à la température de la cathode, au lieu d'employer la chaleur de formation. Le calcul a été tenté dans des cas particuliers, et a permis, dans une certaine mesure, de prévoir la quantité de baryum produite par unité de temps.



En fait les échecs relatifs rencontrés dans les essais d'interprétation des caractéristiques des différentes cathodes sont dus à la complexité même des phénomènes mis en jeu. En se plaçant toujours du point de vue chimique, on sait que l'affinité associée à une réaction chimique est égale, en valeur absolue, à la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  qui l'accompagne. La réaction n'est possible que si  $\Delta G$  est négative. Or pour une réaction donnée, la quantité  $\Delta G$  est fonction d'une part de la température et d'autre part de l'état dans lequel se trouvent les différents corps mis en jeu dans la réaction (pression partielle pour les gaz, concentration ou "activité" pour les corps solides ou liquides). S'il est relativement facile de chiffrer les variations d'enthalpie libre lorsque les corps réagissants et ceux qui apparaissent se trouvent dans un état normal (corps gazeux sous 1 atmosphère ou corps solides ou liquides à l'état pur sous 1 atmosphère), il est pratiquement impossible dans le plupart des cas d'estimer les valeurs des "activités".

Les grandeurs thermodynamiques ne sont d'ailleurs pas seules en cause ici, pour déterminer la possibilité d'une réaction chimique. Les phénomènes de diffusion influencent d'une façon importante et pratiquement imprévisible la vitesse de la réaction, donc le débit de baryum dans la couche d'oxydes. Comme ont pu le montrer d'abord Liebold puis Booksby et Steward à l'aide d'une étude aux rayons X, les oxydes produits à l'interface par la réduction, réagissent sur les oxydes alcalinoterreux de la couche, et forment des composés (tungstates, molybdates, etc...) qui peuvent opposer au baryum produit ou au réducteur une résistance de passage extrêmement variable.

Il faut en outre tenir compte des circonstances électriques, avec intervention de conduction ionique, de destruction de la couche par bombardement, d'orientation des dipôles due au champ électrique à la surface de la couche, etc...



BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. DEININGER - Ann. Phys., 25, (1908), 285
- (2) N.C. BEESE - Phys. Rev., 36, (1930), 1309
- (3) E.F. LOWRY - Phys. Rev., 35, (1930), 1367
- (4) M. BENJAMIN - Philos. Mag., 20, (1935), I
- (5) H.P. ROOKSBY et E.G. STEWART - Nature, 157, (1946), 548  
Nature, 159, (1947), 609
- (6) - R.O. JENKINS et R.H.C. NEWTON - Nature, 163, (1949),  
572 - J. Sci. Instr., 26, (1949), 172  
- H.E. KERN - Bell Labor. Record, (1960), Vol. 38, Dec.,  
PP 451-6
- (7) S. DUSHMAN et D.S. VILLARS - Rev. Mod. Phys., 2, (1930),  
433
- (8) - G. DEJARDIN, G. MESNARD, R. UZAN et B. CABAUD - Comptes-  
rendus, p. 255, (1962), 1712-1714  
- B. CABAUD - Thèse, Université Lyon, Fev. 1963
- (9) H. HUBER - Thèse, University Berlin, (1941)
- (10) N.F. MOTT - Proc. Roy. Soc. (A), 171, (1939), 27
- (11) W.E. MUTTER - Phys. Rev., 72, (1947), 1531
- (12) - A. FINKELNSTEIN - Ber. Dtsch. Chem. Ges., 39, (1906),  
1585  
- F.H. SMITH et L.H. ADAMS - J. Amer. Chem. Soc., 45,  
(1923), 1167  
- S. TAMARU et K. SIOMI - Z. Physik. Chem. (A), 159,  
(1932), 227



- (13) W. LIEBOLD - Thèse, University Berlin, (1941), 28-53-71
- (14) A. EISENSTEIN - Advances in electronics, New York,  
(1948), p. 1  
Journ. Appl. Phys., 20, (1949), 776
- (15) G. MESNARD et R. UZAN - Cah. de Phys., n° 79, Mars 1957,  
p. 114
- (16) G. HERRMANN et O. KRIEG - Ann. Phys., 4, (1949), 441
- (17) D.A. WRIGHT - Proc. Roy. Soc., London, (A), 190, (1949),  
188
- (18) G. DEJARDIN, G. MESNARD et R. UZAN - Le Vide, T. 11,  
(1956), n° 64, p. 194-205
- (19) A.H. WHITE - J. Appl. Phys., 20, (1949), 856



## FIGURES

|                                                                                                                                                       | Page  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 - Sertissage des pastilles comprimées sur les cylindres de cathodes .....                                                                           | 13    |
| 2 - Schéma des tubes expérimentaux .....                                                                                                              | 17    |
| 3 - Courbe d'étalonnage donnant la température d'une cathode en fonction de la tension appliquée au filament chauffant .....                          | 21    |
| 4 - Etude en impulsions (schéma de montage) .....                                                                                                     | 23    |
| 5 - Etude statique (schéma de montage) .....                                                                                                          | 24    |
| 6 - Variation de la résistance de cathode mesurée en impulsions en fonction de la température (exemple du tungstène) .....                            | 29    |
| 7 - a/ Construction schématique d'une droite de Richardson perturbée par le phénomène de déclin ou par la résistance d'interface .....                | 30    |
| 7 - b/ Construction schématique d'une droite de Richardson perturbée par l'empoisonnement .....                                                       | 30    |
| 8 - a/ Emission de saturation mesurée en régime d'impulsions après chaque traitement d'activation.<br>(Réducteurs incorporés au nickel support) ..... | 32-33 |
| 8 - b/ Emissions de saturation mesurée en régime statique après chaque traitement d'activation.<br>(Réducteurs incorporés au nickel support) .....    | 34-35 |



|                                                                                                                                                                | Page |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 9 - Mesure de l'effet Schottky .....                                                                                                                           | 31   |
| 10 - Variation du débit de l'émission en fonction de la<br>fréquence de répétition des impulsions de mesure .....                                              | 37   |
| 11 - Variation du déclin en fonction du débit .....                                                                                                            | 38   |
| 12 - Courbes de l'évolution de la résistance d'interface en<br>fonction du débit .....                                                                         | 40   |
| 13 - Caractéristiques courant-tension après les traitements<br>successifs .....                                                                                | 43   |
| 14 - Photographie du revêtement d'oxydes alcalinoterreux en<br>fin d'étude, sur une cathode dont l'élément incorporé<br>au nickel support est le carbone ..... | 47   |
| 15 - Magnésium .....                                                                                                                                           | 47   |
| 16 - Silicium .....                                                                                                                                            | 47   |
| 17 - Aluminium .....                                                                                                                                           | 47   |
| 18 - Thorium .....                                                                                                                                             | 54   |
| 19 - Zirconium .....                                                                                                                                           | 54   |
| 20 - Nickel sans additif .....                                                                                                                                 | 54   |
| 21 - Nickel massif .....                                                                                                                                       | 54   |
| 22 - Emission de saturation en fonction des traitements<br>(réducteur incorporé aux oxydes) .....                                                              | 58   |
| 23 - Graphique courant de saturation-résistance d'interface                                                                                                    | 63   |



|                                                                                    | Page |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 24 - Graphique rapport des courants de saturation-<br>résistance d'interface ..... | 63   |
| 25 - Graphique rapport des courants de saturation-déclin ..                        | 64   |



TABLE DES MATIERES

|                                                        | Page |
|--------------------------------------------------------|------|
| INTRODUCTION .....                                     | 2    |
| CHAPITRE I                                             |      |
| PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATHODES A OXYDES ... | 5    |
| I - 1 Constitution .....                               | 6    |
| I - 2 Activation .....                                 | 6    |
| I - 3 Mode d'activation .....                          | 7    |
| I - 4 Formation de composés interfaciaux .....         | 9    |
| CHAPITRE II                                            |      |
| TECHNIQUES DE PREPARATION .....                        | 11   |
| II - 1 Obtention de pastilles frittées .....           | 14   |
| II - 2 Obtention du revêtement émissif .....           | 15   |
| II - 3 Description et montage du tube expérimental ... | 16   |
| II - 4 Pompage des tubes et traitements sur pompes ... | 18   |
| CHAPITRE III                                           |      |
| TECHNIQUES DE MESURES .....                            | 19   |
| III - 1 Mesure des températures des cathodes .....     | 20   |
| III - 2 Dispositif de mesures .....                    | 22   |



|                                                                               | Page |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| III - 3 Programme d'étude .....                                               | 25   |
| III-3-1 Programme de mesures .....                                            | 25   |
| III-3-2 Choix des grandeurs représentatives<br>des différents résultats ..... | 27   |
| CHAPITRE IV                                                                   |      |
| RESULTATS EXPERIMENTAUX .....                                                 | 41   |
| IV - 1 Evolution de l'activation .....                                        | 42   |
| IV - 2 Mode d'activation propre à chaque cathode .....                        | 43   |
| IV-2-1 L'agent réducteur est incorporé au<br>support de nickel .....          | 45   |
| IV-2-2 L'agent réducteur est dans la couche<br>d'oxydes .....                 | 57   |
| IV - 3 Etude comparative des différentes propriétés ..                        | 59   |
| CONCLUSION .....                                                              | 72   |



Vu :

Les Membres du Jury,

signé :

MM. G. DEJARDIN

G. MESNARD

R. UZAN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

signé :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 septembre 1963

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Signé :

P. LOUIS









